

**Cyclopentadienyliden-phosphorane:
Bausteine für *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe
der Seltenerdmetalle**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Nina Susanne Hillesheim

aus Lich

Marburg/Lahn 2011

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Februar 2008 bis zum Juni 2011 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der Arbeitsgruppe und unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Als Dissertation am _____ angenommen.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Martin Bröring

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Meinen verstorbenen Großeltern gewidmet

„Anatomie leistet am organisierten Wesen, was Chemie am unorganisierten.“

Zitat von Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die spannende Aufgabenstellung und seine wertvollen Ratschläge, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Auch für die Flexibilität, Unterstützung und große Freiheit, die er mir für mein Auslandsprojekt zwischen Diplomarbeit und Dissertation, zahlreiche Konferenzbesuche und ein Industriepraktikum bot, möchte ich mich bedanken. Diese Erfahrungen haben sehr zur Bereicherung meines Arbeitsalltags beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Martin Bröring möchte ich herzlich danken für die Bereitschaft, das Amt des Zweitgutachters zu übernehmen.

Bei den Herren Prof. Dr. Andreas Greiner und Prof. Dr. Gerhard Hilt möchte mich bedanken, dass sie sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Prof. Dr. Andreas Greiner und Frau Prof. Dr. Seema Agarwal gilt mein besonderer Dank für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft in Bezug auf Polymersynthese und -analytik. Des Weiteren möchte ich den Mitarbeitern der Polymerarbeitsgruppen vor allem Kathrin Bubel für die Durchführung der GPC-Messungen und Ilka Elisabeth Paulus für die Einführung in die Bedienung der DSC und TGA-Geräte danken.

Der Firma CHEMETALL danke ich für die Spende von Lithiumorganylen. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. Peter Rittmeyer und Dr. Ulrich Wietelmann bedanken, zum Einen für interessante Diskussionen im Rahmen unserer Kooperation und zum Anderen, dass sie mir die Möglichkeit geboten haben im Rahmen eines Industriepraktikums einen Einblick in die industrielle Forschung und Entwicklung zu erlangen.

Der Firma NEOMATERIALS danke ich für die Spende von Seltenerdoxiden, insbesondere Herrn Jeffrey Hogan und Herrn Steven Williams danke ich für die aufschlussreichen industriebezogenen Gespräche.

Dem Team der Kristallstrukturabteilung Frau Gertraud Geiseler, Herrn Radostan Riedel und Dr. Klaus Harms danke ich für alle Bemühungen meine nicht immer wunderschönen Kristalle zu vermessen. Dr. Michael Elfferding und Benjamin Oelkers für das Lösen der Kristallstrukturen und für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen mit einer geballten fachlichen Kompetenz.

Mein besonderer Dank gilt dem Team der NMR-Abteilung Herrn Klaus Pützer, Herrn Gert Häde und Frau Dr. Xiulan Xie für zahlreiche aufwendige NMR-Messungen, deren Ergebnisse meine Arbeit sehr bereicherten.

Mein Dank gebührt auch den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung und der Elementaranalytik für die zahlreichen durchgeführten Analysen.

Meinen Vertiefungsstudenten Laura Kersten, Gunther Zimmermann, Jonas Schwaben, Andreas J. Fuchs, Martin Liebold, Lena Kuhne, Linda Boss, Hui Wang, Fanyou Liu und dem Masterstudent Tom Stennett danke ich für ihre zu dieser Arbeit geleisteten Beiträge.

Mein besonderer Dank gilt Elisabeth Seikel, Fabian Schröder und Noa Hangaly, die mit einem bewundernswerten Engagement durch Korrekturlesen dieser Arbeit ihren Feinschliff verliehen haben. An dieser Stelle möchte ich mich nochmal explizit bei Noa, Elli, und unseren „Auswanderern“ Christine und Ela bedanken, die mir während dieser Zeit gute Freunde und wertvolle Ratgeber geworden sind.

Bei Marcus Harrer und Oliver Thomas bedanke ich mich für die Unterstützung in sämtlichen Kämpfen gegen Computer, Drucker und alle technischen Geräte, deren Affinität zu mir weniger stark ausgeprägt war. An dieser Stelle möchte ich insbesondere Oliver Thomas danken für die langjährige Freundschaft, die hoffentlich weit über unsere Zeit an der Universität hinaus halten wird.

Crispin Lichtenberg danke ich für die geleisteten Arbeiten zur *CpPC*-Chemie, für die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen und Korrekturlesen meiner wissenschaftlichen Beiträge.

Schließlich möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises für die unvergesslichen drei Jahre, sowohl im Labor als auch bei Freizeitaktivitäten wie Grillabende und Fussballspiele, bedanken. Mein besonderer Dank gilt Frau Irene Barth, durch deren Einsatz und Organisation es nie an Glasgeräten und Lösungsmitteln mangelte.

An dieser Stelle möchte ich bei Herrn Hans-Georg Göbel, meinem ehemaligen Chemielehrer, bedanken. Ohne ihn würde ich nicht da stehen, wo ich jetzt bin.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne deren Unterstützung ein Studium und eine Doktorarbeit niemals möglich geworden wären.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nina Susanne Hillesheim
Geburtsort	Lich
Geburtstag	31. August 1982
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig, keine Kinder

Ausbildung

seit 02/2008	Dissertation , Philipps-Universität Marburg; Betreuer: Prof. Dr. J. Sundermeyer; Thema: <i>Cyclopentadienyliden-phosphorane: Bausteine für CpPC-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle.</i>
02/2010-04/2010	Industriepraktikum , Chemetall GmbH Ffm, Lithium- und Feinchemieabteilung; Betreuer: Dr. P. Rittmeyer und Dr. U. Wietelmann, Thema: <i>Darstellung homoleptischer Seltenerdamide und -alkyle.</i>
11/2007-01/2008	Auslandsaufenthalt , Universität Barcelona, Spanien; Betreuer: Prof. Dr. G. Muller und Prof. Dr. O. Rossell; Thema: <i>Carbosilane Dendrimers Functionalized with P-Stereogenic Monophosphines.</i>
11/2007	Abschluss als Diplomchemikerin .
04-11/2007	Diplomarbeit , Philipps-Universität Marburg; Betreuer: Prof. Dr. J. Sundermeyer; Thema: <i>Cyclopentadienyl-N-silylguanidin- und phosphazenliganden: Potentielle Kandidaten für Constrained-Geometry-Komplexe.</i>
09/2006	Ferienprojekt in der Gruppe von Prof. Dr. J. Sundermeyer (Kooperation mit Henkel KGaA), <i>Modifikation der Wasserlöslichkeit des 2,9-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolinliganden.</i>
10/2005-02/2006	Erasmus Austauschprogramm , ETH Zürich, Schweiz; Betreuer: Prof. Dr. H. Grützmacher; Thema: <i>Synthese von Tropyridenylamino-Komplexen mit Rhodium und Iridium (lichtinduzierte Redoxfunktion).</i>
04/2005-07/2005	Belegung des Wahlpflichtfaches Makromolekulare Chemie.
2004	Vordiplom .
2002-2007	Studiengang Diplom-Chemie an der Philipps-Universität Marburg.
1993-2002	Gymnasium Nidda, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Veröffentlichungen

J. Sundermeyer, **N.S. Hillesheim**, Patent in Arbeit, **2011**.

C. Lichtenberg, N.S. Hillesheim, M. Elfferding, J. Sundermeyer, „Lithium Complexes of Novel Phosphonium Diylides: a Methylene and a Cyclopentadienyl Moiety as Ylidic Coordination Sites”, *Organometallics* **2011**, eingereicht.

N.S. Hillesheim, M. Elfferding, J. Sundermeyer, „The First Cyclopentadienyliden Phosphorane Halfsandwich Complexes of Rare Earth Metal Halides”, *Organometallics Communication* **2011**, eingereicht.

N.S. Hillesheim, M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, „Neuartige Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen-Komplexe der Seltenerdmetalle Yttrium und Lutetium“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1776-1782.

N.S. Hillesheim, J. Sundermeyer, „Unexpected sp^3 C-H Activation Upon Metallation of a New Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene Ligand by the Yttrium Triaryl $[Y(dmha)_3]$ ”, *Terrae Rarae* **2009**, 17, 1-5.

Posterbeiträge

- | | |
|---------|--|
| 10/2010 | N.S. Hillesheim , M. Elfferding, J. Sundermeyer, <i>Tage der Seltenen Erden Terrae Rarae 2010</i> , Bayreuth, Deutschland. |
| 08/2010 | N.S. Hillesheim , M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, <i>ICRE International conference of f-elements 2010</i> , Peking, China. |
| 08/2009 | N.S. Hillesheim , M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, <i>7 ICfE Cologne incorporating XXII. Tage der Seltenen Erden Terrae Rarae 2009</i> , Köln, Deutschland. |
| 07/2008 | A. Mannu, R. Aznar, N.S. Hillesheim , G. Muller, L.-I. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, <i>International Symposium on homogeneous catalysis ISHC-XVI</i> , Florenz, Italien. |

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Cyclopentadienyliden-phosphorane: Bausteine für *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich gekennzeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen Prüfungszwecken gedient.

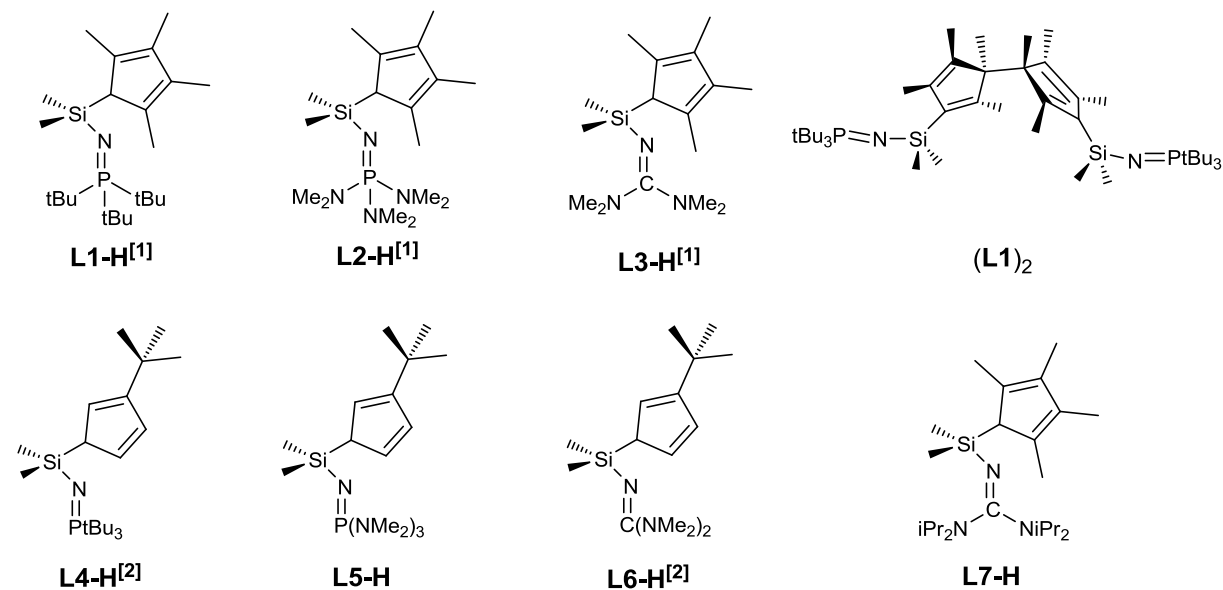
Marburg, den

(Ort, Datum)

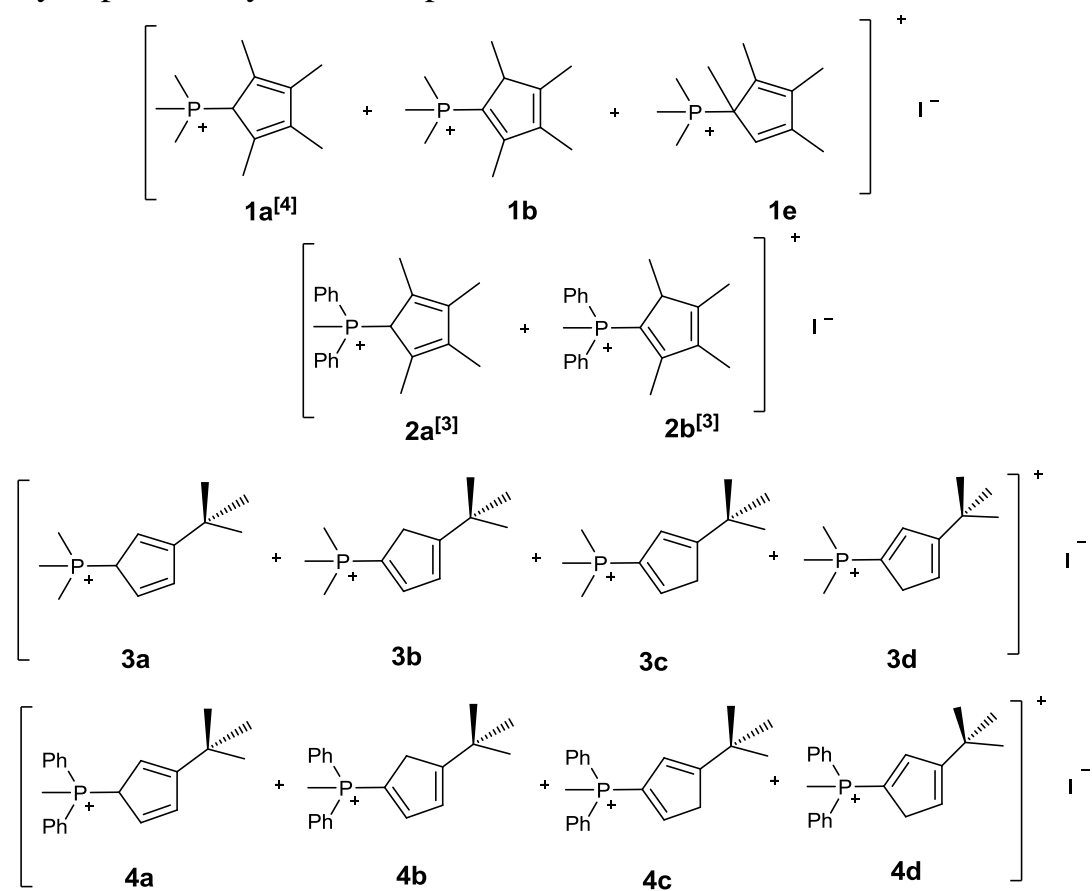
(Unterschrift mit Vor- und Zuname)

Verzeichnis der Verbindungen

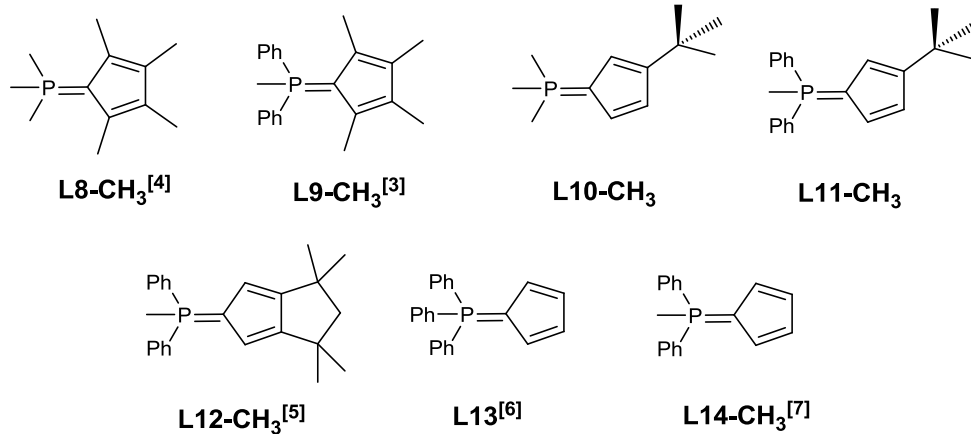
Cyclopentadienyl-*N*-silyliminophosphoran und -*N*-silylguanidin-Liganden



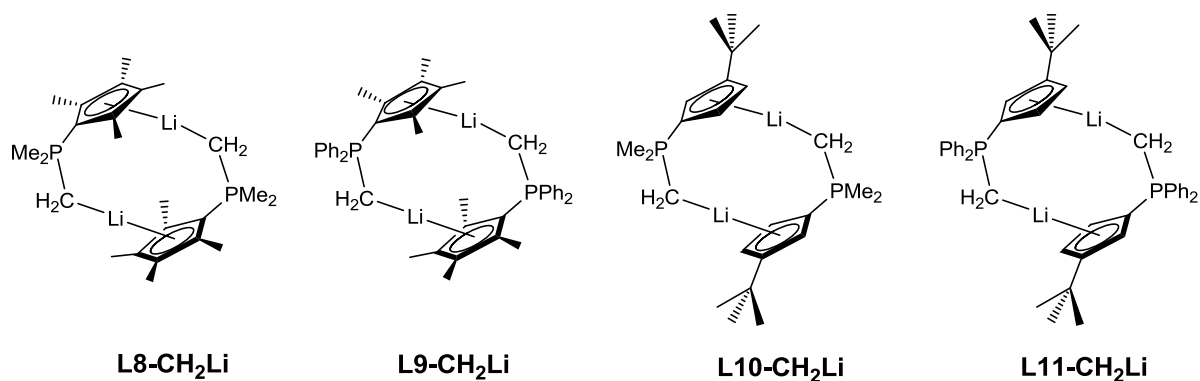
Cyclopentadienylen-Phosphoniumiodide



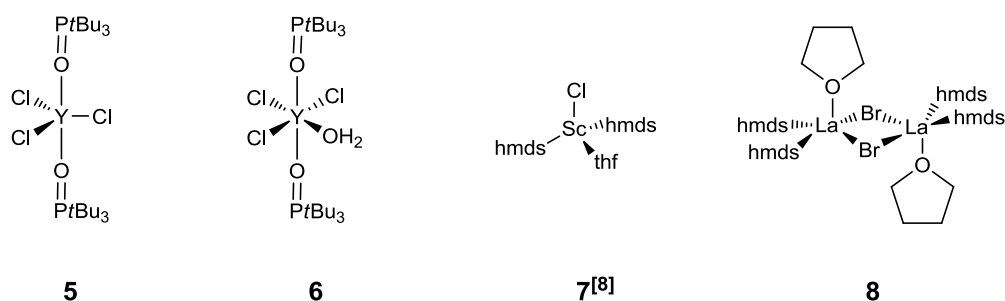
Cyclopentadienyliden-phosphorane



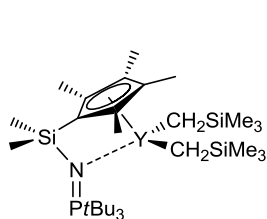
Lithium-Cyclopentadienyliden-Methylen-phosphoniumdiylide



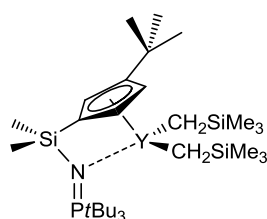
Seltenerdmetallpräkursoren



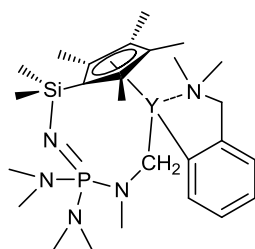
CpSiN=P- und *CpSiN=C*-Komplexe der Seltenerdmetalle



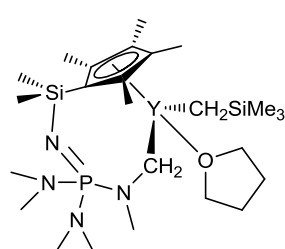
$[L1Y(CH_2SiMe_3)_2]$



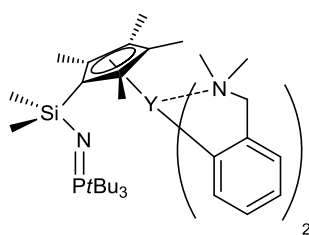
$[L4Y(CH_2SiMe_3)_2]^{[2]}$



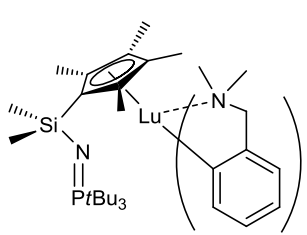
9



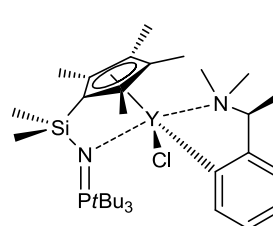
10



$[L1Y(dmba)_2]$

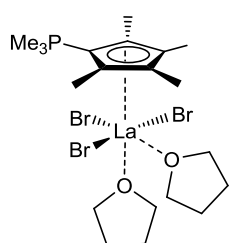


$[L1Lu(dmba)_2]$

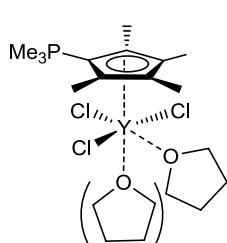


$[L1Y(tmba)Cl]$

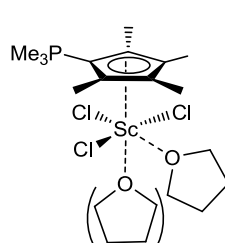
CpPC-Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetalle



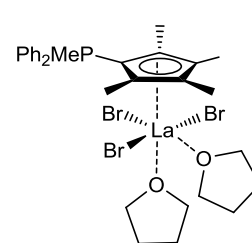
$[L8-CH_3LaBr_3(thf)_2]$



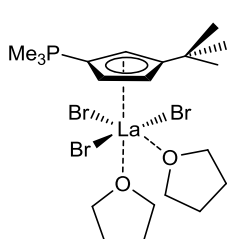
$[L8-CH_3YCl_3(thf)_n]$



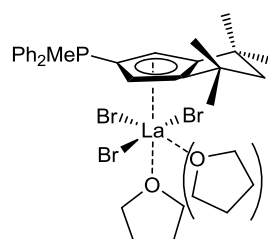
$[L8-CH_3ScCl_3(thf)_n]$



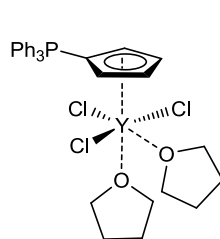
$[L9-CH_3LaBr_3(thf)_2]$



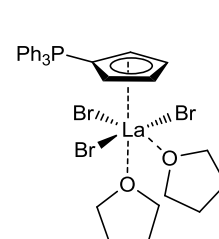
$[L10-CH_3LaBr_3(thf)_2]$



$[L12-CH_3LaBr_3(thf)_n]$

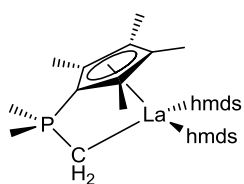


$[L13-CH_3YCl_3(thf)_2]$

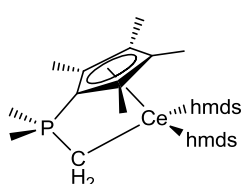


$[L13-CH_3LaBr_3(thf)_2]$

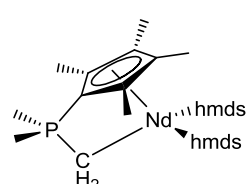
CpPC-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle



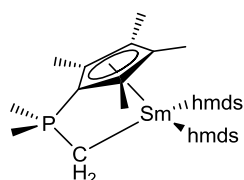
[L8-CH₂La(hmnds)₂]



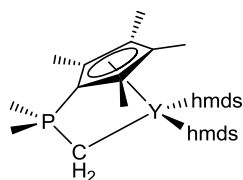
[L8-CH₂Ce(hmnds)₂]



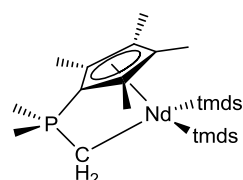
[L8-CH₂Nd(hmnds)₂]



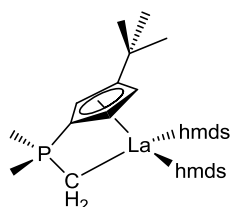
[L8-CH₂Sm(hmnds)₂]



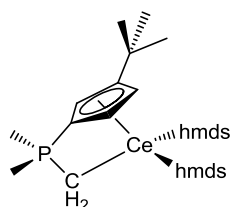
[L8-CH₂Y(hmnds)₂]



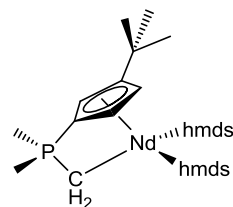
[L8-CH₂Nd(tmnds)₂]



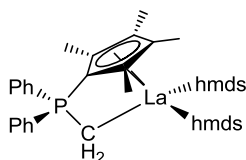
[L10-CH₂La(hmnds)₂]



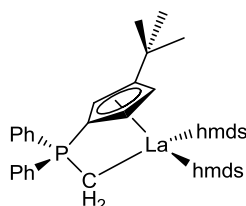
[L10-CH₂Ce(hmnds)₂]



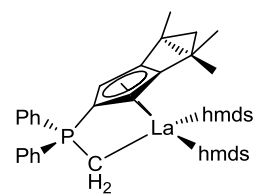
[L10-CH₂Nd(hmnds)₂]



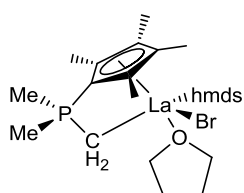
[L9-CH₂La(hmnds)₂]



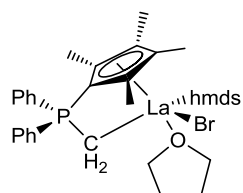
[L11-CH₂La(hmnds)₂]



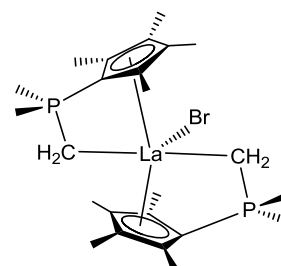
[L12-CH₂La(hmnds)₂]



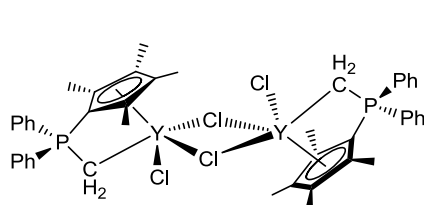
[L8-CH₂LaBr(hmnds)(thf)]



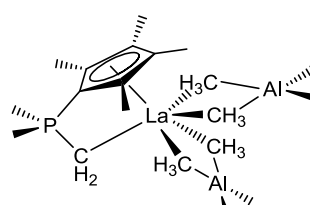
[L9-CH₂LaBr(hmnds)(thf)]



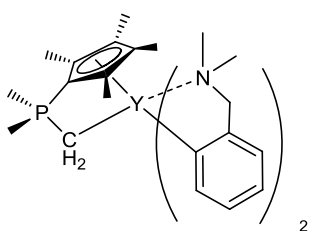
[(L8-CH₂)₂LaBr]



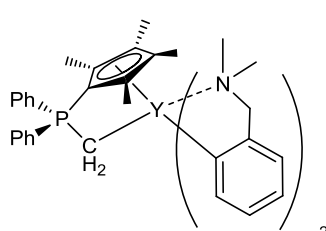
[L9-CH₂YCl₂]



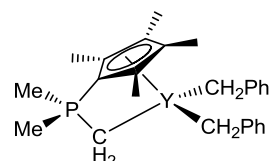
[L8-CH₂La(AlMe₄)₂]



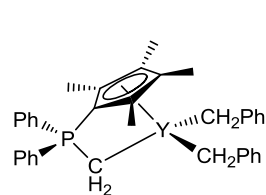
[L8-CH₂Y(dmba)₂]



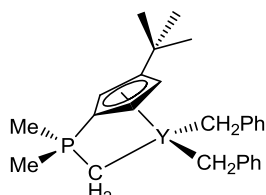
[L9-CH₂Y(dmba)₂]



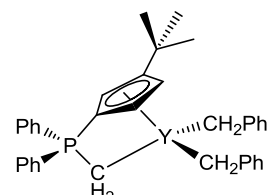
[L8-CH₂Y(CH₂Ph)₂]



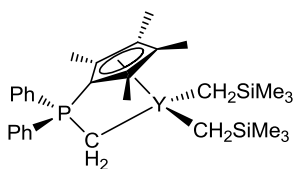
[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]



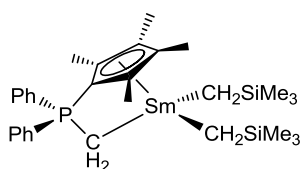
[L10-CH₂Y(CH₂Ph)₂]



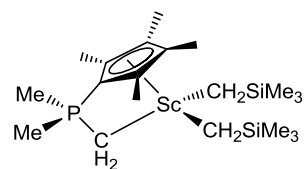
[L11-CH₂Y(CH₂Ph)₂]



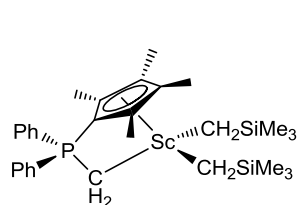
[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]



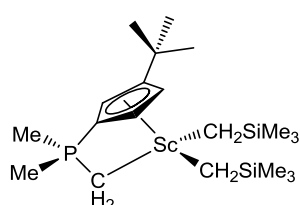
[L9-CH₂Sm(CH₂SiMe₃)₂]



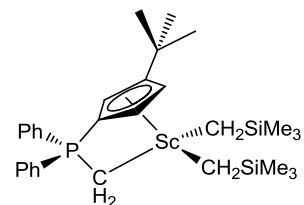
[L8-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]



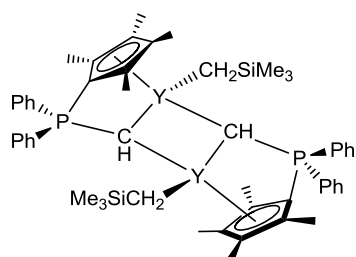
[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]



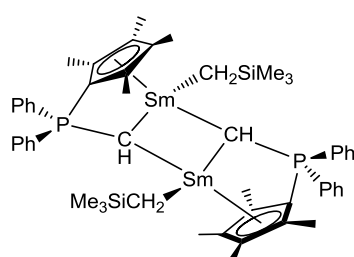
[L10-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]



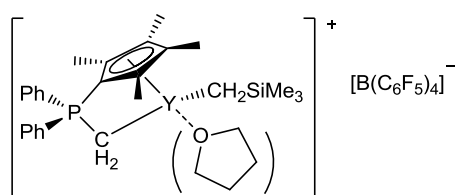
[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]



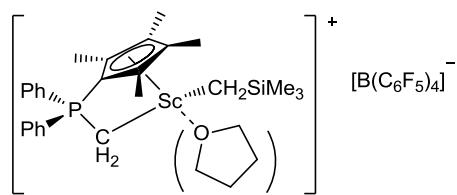
[L9-CHY(CH₂SiMe₃)₂]



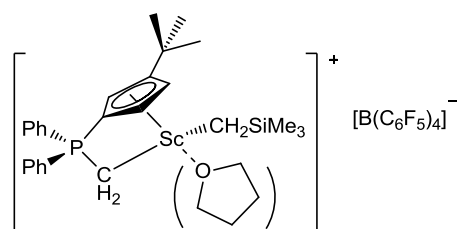
[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)₂]



[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄]



[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄]



[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄]

Die mit Referenzen versehenen Verbindungen wurden bereits in folgenden Quellen publiziert; die restlichen wurden erstmalig in dieser Arbeit beschrieben.

- [1] N.S. Hillesheim, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [2] T. Stennett, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [3] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [4] B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics eingereicht*, **2011**.
- [5] A.R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165.
- [6] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 488-489.
- [7] J.H. Brownie, M.C. Baird, H. Schmider, *Organometallics* **2007**, 26, 1433-1443.
- [8] K. Nishii, S. Hayano, Y. Tsunokai, Yasuo. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2008**, JP 2008063300 A (nicht einsehbar).

Verzeichnis der Abkürzungen

APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
BAr ^F	<i>Tetrakis(pentafluorophenyl)borat</i>
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Bn	Benzyl
C _q	quartäres Kohlenstoffatom
CGC	<i>constrained geometry catalyst</i>
CG	<i>constrained geometry</i>
Cp	Cyclopentadienylderivat C ₅ R ₅ , R = R ¹ R ² R ³ R ⁴ R ⁵
Cp ^{<i>t</i>Bu}	C ₅ H ₃ <i>t</i> Bu
Cp TM	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-pentalen-5-yl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
Cp [#]	Tetramethylcyclopentadienyl-
Cp _{zentroid}	Zentrum des Cyclopentadienyl-Systems
CpH	Cyclopentadien
CpSiNP	Cyclopentadienyldimethylsilyl-iminophosphan
CpSiNC	Cyclopentadienyldimethylsilyl-guanidin
CpSiN	Cyclopentadienylsilylamido-
CpPN	Cyclopentadienylphosphazen-
CpPC	Cyclopentadienyl-methylen-phosphoniumdiylid
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIC	<i>N,N'</i> -Di- <i>iso</i> -propylcarbodiimid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dmba	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamino-Ligand
H(dmba)	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamin

d	Tag(e)
DME	Dimethoxyethan
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
eq	Äquivalente
Fa.	Firma
FD	Felddesorption
Flv	Fulven
FV	Feinvakuum
h	Stunde(n)
hmds	Hexamethyldisilylamid-Ligand
H(hmds)	Hexamethyldisilylamin
tmds	Tetramethyldisilylamid-Ligand
H(tmds)	Tetramethyldisilylamin
HV	Hochvakuum
Ind	Indenyl-
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Ln	Lanthanoid
M	Molekülion
MAO	Methylaluminoxan
min.	Minute(n)
MO	Molekülorbital
MW	<i>molecular weight</i>
NBO	<i>natural bond orbital analysis</i>
olef	olefinisch
PD	Polydispersität

PCL	Polycaprolacton
PIP	Polyisopren
Ph	Phenyl-
Ph ^F	Pentafluorophenyl-
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyridin
PS	Polystyrol
RT	Raumtemperatur
ROP	Ringöffnende Polymerisation
SE	Seltenerdmetall
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
THP	Tetrahydropyran
TIBA	Tri- <i>iso</i> -butylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
tmds	Tetramethyldisilylamid
H(tmds)	Tetramethyldisiylamin
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
vgl.	vergleiche
VT	<i>variable temperature</i>

Erläuterungen

Lösungsmittel, die an ein Metallzentrum koordinieren, werden mit Kleinbuchstaben beschrieben (z. B. thf, py, tht, dme).

Inhaltsverzeichnis

Allgemeine Einleitung	1
1 Allgemeine Einleitung: Seltenerdmetalle	2
2 Literatur	18
Kapitel I: Cyclopentadienyl-<i>N</i>-silylphosphazene und -<i>N</i>-silylguanidine	24
1 Einleitung	25
2 Ergebnisse und Diskussion	34
3 Literatur	61
Kapitel II: Cyclopentadienyliden-phosphorane <i>CpPC</i>	67
1 Einleitung	68
2 Ergebnisse und Diskussion der Ligandsynthese	76
3 Cyclopentadienyl-phosphoran-Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetalle	95
4 <i>CpPC-Constrained-Geometry</i> -Komplexe der Seltenerdmetalle	100
5 Literatur	151
Kapitel III: Katalytische Anwendungen	156
1 Einleitung	157
2 Ergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton	162
3 Ergebnisse der Isoprenpolymerisation	167
4 Literatur	173
Zusammenfassung	175
Experimenteller Teil	182
1 Allgemeine Arbeitstechnik	186
2 Modifizierte Literatursynthesen	191
3 Darstellung neuer Seltenerdmetallpräkursoren	192
4 <i>CpSiN=C</i> - und <i>CpSiN=P</i> -Liganden	195
5 Komplexsynthesen der <i>CpSiN=C</i> - und <i>CpSiN=P</i> -Liganden	199
6 Cyclopentadienyliden-phosphorane	215
7 Cp-P-Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetalle	118
8 Darstellung von <i>CpPC-Constrained-Geometry</i> -Komplexen der Seltenerdmetalle	232
9 Katalytische Anwendung	260
10 Literatur	265
Kristallographischer Anhang	267

Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis findet sich jeweils auf den ersten Seiten jedes Kapitels.

Inhalt

1	Allgemeine Einleitung: Seltenerdmetalle	2
1.1	<i>Seltenerdmetalle im aktuellen Kontext</i>	2
1.2	<i>Seltenerdmetalle: Chemische Eigenschaften</i>	2
1.3	<i>Seltenerdmetallausgangsverbindungen</i>	3
1.3.1	Seltenerdmetallhalogenide	3
1.3.2	Seltenerdmetallamide	5
1.3.3	Seltenerdmetallalkyle	6
1.3.4	Seltenerdmetallaluminat	7
1.3.5	Seltenerdmetallbenzyle	7
1.3.6	Seltenerdmetallaryle	7
1.4	<i>Historische Entwicklung Cp-basierter Seltenerdmetall-Katalysatoren</i>	8
1.5	<i>Variationsmöglichkeiten von CGCs</i>	11
1.5.1	Modifikation des Cp ^R -Fragmentes	12
1.5.2	Modifikation der Brückenfunktion Y	13
1.5.3	Modifikation des Donors D	13
1.5.4	Modifikation des Metallzentrums	14
1.5.5	Modifikation der Reaktivfunktion X am Metallzentrum	14
1.6	<i>Synthesewege zu Constrained-Geometry-Komplexen der Seltenerdmetalle mit unterschiedlichen Reaktivfunktionen X</i>	16
2	Literatur	18

1 Allgemeine Einleitung: Seltenerdmetalle

1.1 Seltenerdmetalle im aktuellen Kontext

Die Lanthanoide und die Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems bilden zusammen die Seltenerdmetalle (SE), deren industrielle Produkte hauptsächlich in den Bereichen Optik, Licht und Magnetismus zu finden sind. Sie sind aus der heutigen Technologie nicht mehr wegzudenken und ermöglichen die Produktion von neuen Technologien wie Smartphones, Energiesparlampen, Flachbildschirmen, Computerplatinen und Elektroautos. Permanentmagnete bestehend aus Neodym, Gadolinium, Dysprosium oder Terbium werden für eine Vielzahl an elektronischen Geräten und in Generatoren für Turbinen eingesetzt. Ein weiteres Hauptanwendungsgebiet ist die Katalysatortechnik, wobei der Einsatz in Abgassystemen und in der Erdölindustrie beim Cracken von Erdöl hervorzuheben ist. Des Weiteren spielen Seltenerdmetalle in Gläsern, Keramiken und Poliermitteln eine wichtige Rolle.^[1]

Im Widerspruch zu ihrem Namen sind die Mineralien, aus denen die Metalle gewonnen werden gar nicht so selten und machen fast 25% aller Metalle in der Erdkruste aus.^[2] Doch obwohl Reserven der Mineralien in großen Teilen der Welt vorhanden sind, besitzt China bei der Gewinnung dieser Metalle aus den Mineralien mit 97% eine Monopolstellung. Viele Länder wie die USA haben ihre Produktionsmengen reduziert, weil die Trennung und Aufbereitung dieser chemisch sehr ähnlichen Metalle aufwändig, umweltbelastend und sehr kostspielig ist. Die bei der Trennung entstehenden giftigen Rückstände werden durch das geringe Engagement von China im Umweltschutz dort als keine limitierenden Faktoren für die Produktion gesehen.

Ein in diesem Zusammenhang weltweites Thema von wirtschaftlichem Interesse ist seit 2010 die starke Reduktion (bis zu 70%) des Exports dieser Hochleistungsmetalle von China, die laut Medienberichten eine Abhängigkeit weltweiter Technologie-Unternehmen von China und eine enorme Preiserhöhung erreichen soll. Die Bildung strategischer Reserven ruft weltweit Empörung auf und wird wohl in Zukunft stillgelegte Seltenerdmetallminen weltweit wieder in Betrieb setzen.^[3] Diese Tatsachen dokumentieren zahlreiche Medienberichte in den letzten Monaten.^[4,5]

Die aktuellen Ereignisse verdeutlichen die Bedeutung der Seltenerdmetalle in unserem alltäglichen Leben und fordern wissenschaftlichen Einsatz in der Optimierung der Gewinnung und in Ansätzen zu Recycling um das volle Potential dieser Hochleistungsmetalle auszuschöpfen.^[6]

1.2 Seltenerdmetalle: Chemische Eigenschaften

Die chemische Äquivalenz unter den Seltenerdmetallen begründet sich in der identischen elektronischen Besetzung ihrer äußeren Elektronenhülle ($5p^6 6s^2$). Die 4f-Niveaus nehmen an chemischen Reaktionen mit nur einem unwesentlichen Anteil teil, da sie durch die äußeren $5s^2$ und $5d^1$ -Orbitale stark abgeschirmt sind, was die bevorzugte Oxidationsstufe +III erklärt. Ausnahmen wie Ce(+IV), Eu(+II) und Yb(+II) lassen sich durch die Stabilität unbesetzter,

halb- bzw. im Falle von Ytterbium vollbesetzter f-Schalen erklären. Verbindungen mit Zentralatomen der Oxidationsstufen +II oder +IV sind jedoch starke Einelektronen-Reduktions- bzw. Oxidationsmittel, die die bevorzugte Oxidationsstufe +III anstreben.^[7]

Die unvollständig besetzten 4f-Orbitale der Lanthanoide(+III) liefern die speziellen Eigenschaften der Lumineszenz, des Magnetismus und die elektronische Eigenschaften, welche für die zuvor angesprochenen Anwendungsgebiete genutzt werden.

Aufgrund der Zunahme der Kernladungszahl von links nach rechts innerhalb der Periode, die unwesentlich von den f-Elektronen abgeschirmt wird, werden die Außenelektronen dichter an den Kern gezogen, und es kommt zur Abnahme der Ionenradien (Lanthanoidenkontraktion) mit Zunahme der Ordnungszahl und Atommassen.

Einzigartig an dieser Metallklasse ist, dass alle Metalle in der Oxidationsstufe +III in Verbindungen ähnliche chemische Eigenschaften zeigen, obwohl die Anzahl der Valenzelektronen von Lanthan hin zu Lutetium stark zunimmt. Somit besteht eine erstklassige Auswahl an Metallen mit nahezu identischen Eigenschaften und unterschiedlichen Größen für völlig verschieden konzipierte Ligandensysteme.

Nach dem HSAB-Prinzip von PEARSON^[8] werden die Seltenerdmetall-Kationen als harte LEWIS-Säuren klassifiziert. Dies begründet die Oxophilie der Seltenerdmetalle, wodurch die Verbindungen stark oxidations- und hydrolyseempfindlich sind. Diese Eigenschaft erschwerte zu früheren Zeiten die Handhabbarkeit von organometallischen Verbindungen der Seltenerdmetalle und ermöglichte erst in den letzten 30 Jahren einen Durchbruch durch die Entwicklungen neuer Labortechniken für eine Arbeitsweise unter strengem Luftausschluss.

Der hohe elektropositive Charakter der Seltenerdmetalle, der vergleichbar mit dem der Alkali- und Erdalkalimetalle ist, führt zur Bildung von überwiegend ionischen Bindungen.

Aufgrund ihrer Größe besitzen Seltenerdmetallzentralatome in Komplexen zur Absättigung ihrer Koordinationsphäre meist hohe Koordinationszahlen von 6 bis 10. Es sind auch höhere Koordinationszahlen möglich, beispielsweise in der oligomeren Lanthan-Verbindung $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{La}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^x\text{-Cp})]_\infty$ mit einer KZ von 11. Verbindungen mit der KZ 3 lassen sich nur mit sterisch besonders anspruchsvollen Liganden wie z.B. $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ (hmds) darstellen. In den meisten Fällen lässt sich jedoch eine Absättigung der Koordinationsphäre lediglich durch Lösungsmittelmoleküle als Solvento-Spezies oder Alkalihalogenid-einlagerungen als *Metallat*-Komplexe erreichen.^[9,10]

1.3 Seltenerdmetallausgangsverbindungen

1.3.1 Seltenerdmetallhalogenide

In der Natur findet man Seltenerdmetalle in Form ihrer Oxide immer in Mischverbindungen mit ihren Verwandten. China ist heute der Hauptproduzent für Seltenerdmetall-Oxide und -Halogenide. Diese sind häufig Startmaterialien um in Salzeliminierungsreaktionen neue Seltenerdmetall-Komplexverbindungen darzustellen.

In Form von Hydraten lassen sich die Halogenide aus den Oxiden und HCl_{konz} p.a. herstellen.^[11] Die Herstellung von reinen, wasserfreien Lanthanidhalogeniden $[\text{SE}(\text{X})_3]_n$ ($\text{X} =$

Halogenid) ist jedoch nicht trivial. Eine simple thermische Dehydratisierung lässt sich nicht durchführen, da eine HX-Eliminierung thermodynamisch bevorzugt ist.^[12]

Die gängigste Methode für alle SE-Metalle zur Darstellung wasserfreier SE-Halogenide ist die Umsetzung von $[\text{SE}(\text{X})_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n = 6, 7$) oder SE_2O_3 mit einem großen Überschuss Ammoniumhalogenid ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bei sehr hohen Temperaturen über einen längeren Zeitraum. Eine anschließende Sublimation ist erforderlich.^[13]

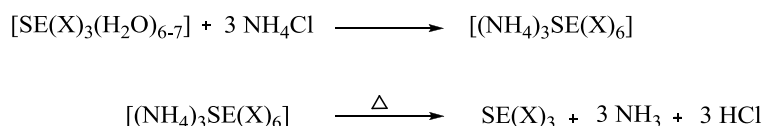


Abbildung 1: Ammoniumhalogenid-Methode zur Darstellung von SE-Halogeniden.

Eine sehr kostenintensive Alternative ist die Oxidation von reinen teuren Seltenerdmetallen mit elementarem Iod, Brom, Quecksilber(II)iodid^[14] oder Thionylchlorid^[15] mit nachfolgender Sublimation.

Lanthanoidtrihalogenide $[\text{SE}(\text{X})_3]_n$ der größeren Kationen ($\text{SE} = \text{La-Gd}$) können lediglich durch die Ausbildung einer koordinationspolymeren Struktur ihre Koordinationsphäre absättigen. Dies führt zu einer extrem schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was ihre Verwendung als Ausgangsverbindungen einschränkt. Durch den Zusatz von starken Donoren wie Ether (THF, DME),^[16] OPPh_3 ^[17] oder Pyridin ($\text{Y}, \text{La}, \text{Er}$)^[18] (Eu)^[19] (Yb)^[20] am Zentralatom werden die polymeren Strukturen aufgebrochen und die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erhöht. Zur Darstellung von z.B. SE-Chloro-Etheraten hat sich die Entwässerung von $[\text{SECl}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$,^[21,22] mittels SOCl_2 ^[23] in THF und in DME bewährt. Eine weitere jedoch aufgrund der Toxizität und hohen Kosten nicht konkurrenzfähige Methode ist die Umsetzung von SE-Metall mit Quecksilber(II)chlorid.^[24] Eine dritte ebenfalls kostenintensivere Methode ist die Umsetzung von SE-Metall mit Me_3SiCl und Methanol in THF,^[25] wobei die Weiterentwicklung dieser Route von PETRÍČEK von den kostengünstigeren SE_2O_3 ausgeht.^[26]

Aufgrund ihrer sehr niedrigen Löslichkeit selbst in etherischen Lösungsmitteln werden die solvatisierten Trichloride der frühen und damit großen Lanthanoide, vorallem Lanthan, nur selten als Ausgangsstoffe für Salzeliminierungsreaktionen verwendet. Besser lösliche Präkursoren stellen solvatisierte Lanthanoidtribromide und -iodide dar. Analog zu den Trichloriden stellt die Umsetzung von SE-Metallen mit Quecksilber(II)iodid,^[24c,d] elementarem Iod,^[27] Dibrommethan oder Diiodmethan als Reduktionsmittel^[12b,28] eine kostenintensive Syntheseroute dar.

Ebenfalls analog zu der Me_3SiCl -Route bei der Darstellung von $[\text{SECl}_3(\text{solv})_n]$ nach PETRÍČEK lassen sich die entsprechenden $[\text{SEBr}_3(\text{solv})_n]$ -Verbindungen mit einem Überschuss Me_3SiBr aus den SE_2O_3 darstellen.^[29] Um die Verwendung eines Überschusses des schwer handhabbaren Me_3SiBr zu vermeiden, wurde die Methode im eigenen Arbeitskreis durch PETROV und HANGALY zu einer Eintopfsynthese weiterentwickelt. Hierbei wurden die jeweiligen $[\text{SEBr}_3(\text{solv})_n]$ ($\text{SE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{La}$; $\text{solv} = \text{thf}, \text{dme}$; $n = 2-4$) unter Verwendung der Oxide, Hexamethyldisilan, Brom und katalytischen Mengen Wasser erhalten. Me_3SiBr wird hierbei *in situ* erzeugt.^[30,116c,d]

Die solvatisierten Seltenerdmetallhalogenide lassen sich durch Salzeliminierungsreaktionen mit Alkali-Amiden, -Alkylen, -Benzylen und -Phenylen zu weiteren interessanten Seltenerdmetall-Verbindungsklassen umsetzen: Der Einsatz dieser Seltenerdmetall-Präkursoren in Folgereaktionen erleichtert unter Anderem die Aufarbeitung, da in der Regel flüchtige Nebenprodukte wie Amine und Kohlenwasserstoffe mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden können. Im Folgenden soll kurz auf die verschiedenen Klassen reaktiverer SE-Komplexe und deren Eigenschaften eingegangen werden.

1.3.2 Seltenerdmetallamide

Die meisten SE-Amide sind im Vergleich zu den verwandten thermisch labilen Alkylen thermisch relativ stabile Verbindungen. Ihre Darstellung erfolgt durch eine Salzeliminierungsreaktion aus SE-Halogeniden und den entsprechenden Lithium-Amiden.

Die Seltenerdmetallamid-Ausgangsverbindungen für Komplexreaktionen zeichnen sich unter Anderem dadurch aus, dass das Amin, welches bei der Umsetzung mit aziden Liganden entsteht, mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden kann. Zudem neigen Amido-Spezies im Gegensatz zu Halogenid-Liganden weniger zur Verbrückung in polynukleare Komplexe.^[9,33,31]

Die prominentesten solvensfreien Seltenerdmetall-Amide sind die Tris(hexamethyldisilylamido)-Spezies, deren homoleptische Verbindungen vom Typ $[\text{SE}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ für alle SE-Metalle synthetisiert werden können.^[32] Die Abtrennung von LiCl lässt sich aufgrund der hervorragenden Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln durch Filtration durchführen. Die Verbindungen sind thermisch extrem stabil, und sie sind durch Sublimation in sehr reiner Form zu isolieren im Fall von $[\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ bei 160°C; 3×10^{-2} mbar. Zudem waren sie die ersten Seltenerdmetallverbindungen, die aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Liganden, als solvens- und alkalisalzfrie Komplexe mit KZ = 3 und nicht als *Metallat*-Komplexe erhalten werden konnten. Zudem sind sie in allen gängigen organischen auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich, was zum einen eine homogene Reaktionsführung erlaubt und zum anderen Nebenreaktionen wie Etherspaltung vermeidet. Die einzigartige Kombination dieser Eigenschaften macht sie zu prädestinierten Ausgangsverbindungen in der Komplexsynthese.^[33,34] Neben diesen Vorteilen bringt die sterische Abschirmung durch die Liganden allerdings eine beschränkte Reaktivität der Seltenerdmetall-Ausgangsverbindung gegenüber gering azider oder sterisch anspruchsvoller Liganden in Folgereaktionen mit sich. Aus diesem Grund hat ANWANDER eine alternative Präkursorserie der Seltenerdmetalle mit dem $\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2^-$ -Liganden entwickelt. Dieser Ligand besitzt nicht nur einen geringeren sterischen Anspruch, sondern ist auch wegen einer leichteren Aufarbeitung in Folgereaktionen (Sdp. $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$: 93-99°C) und der Anwesenheit eines zusätzlichen individuellen Protonensignals in der NMR-Spektroskopie für das einzelne Proton am Si-Atom interessant. Nachteil ist jedoch der hohe Preis des Amins $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ mit 60.70 € (10 g, 97% Reinheit, ALDRICH)^[35] im Vergleich zu $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 66.0 € (500 g, >97% Reinheit, ALDRICH).^[36] Die Koordinationsphäre wird durch Solvensmoleküle abgesättigt $[\text{SE}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{thf})_n]$. Somit sind auch die monomeren Verbindungen der großen Seltenerdmetalle wie Lanthan zugänglich.^[34,37,38]

Des Weiteren lassen sich Seltenerdmetallamide des Typs $[\text{SE}(\text{NiPr}_2)_3(\text{thf})_n]$,^[39,40,41] $[\text{SE}(\text{NH}_2)_3(\text{solvent})_n]$ ($\text{SE} = \text{La, Sm, Y, Yb}$),^[33] $[\text{SE}(\text{tmp})_3(\text{thf})_n]$ ($\text{SE, } n = \text{Y, 0; Ce, 0 oder 1}$),^[42] $[\text{SE}(\text{NHDip})_3(\text{thf})_n]$ ($\text{SE, } n = \text{Y, 2; Yb, 2; Nd, 3}$) darstellen. Deren thermische Stabilität ist jedoch weitaus geringer, die Tendenz zur *Metallat*-Komplexbildung ($\text{SE} = \text{La}$ ^[43], Nd ^[44]) höher und solvensfreie Verbindungen außer für kleine Seltenerdmetalle wie Sc, Y und Yb in $[\text{SE}(\text{NiPr}_2)_3]$ sind nicht zugänglich.^[39]

1.3.3 Seltenerdmetallalkyle

Seltenerdmetalltrisalkyl des Typs $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($n = 2, 3$) sind im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Seltenerdmetallamiden thermisch viel labiler und lassen sich lediglich als Solvento-Spezies für späte und somit kleine Lanthanoide, sowie für Yttrium und Scandium isolieren. Sowohl bei ihrer Darstellung, als auch in Folgereaktionen muss in Lösung bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden, um eine Etherspaltung der koordinierenden Ethermoleküle oder thermische Zersetzung zu unterbinden.

In Verbindungen mit dem kleinsten, sterisch anspruchslosesten Alkyl-Liganden, dem Methyl-Liganden, ist die benötigte Absättigung der Koordinationsphäre nicht möglich. Deshalb kommt es schnell zur Weiterreaktionen oder Zersetzung. Erste Versuche solche Spezies der kleinen Seltenerdmetalle Yttrium und Lutetium zu isolieren wurden erst in den letzten 20 Jahren veröffentlicht. Jedoch wurde aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit eine polymere Struktur postuliert.^[45]

Selbst sterisch anspruchsvollere Alkyle mit dem seit mehr als 30 Jahren prominente Monosyl-Liganden können die Koordinationsphäre der großen Lanthanoide nicht absättigen. Trotzdem sorgen der Carbanion-stabilisierende α -Effekt der Silylgruppe, der sterische Anspruch, die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und die Abwesenheit von β -Wasserstoff-Atomen dafür, dass sie eine wichtige Rolle in der Synthese von Alkyl-Komplexen der späten bis mittleren Lanthanoide (bis Sm) spielen. Ihre Komplexe gehören zu den meist verwendeten Ausgangsverbindungen in der Organoseltenerdmetallchemie. Der enorme Vorteil dieses Ligandensystems gegenüber analogen Verbindungen mit größeren Substituenten wie der Phenyl-Rest im $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{thf})]$ ^[46] ist der niedrige Siedepunkt von Tetramethylsilan, welches bei Folgereaktionen leicht aus der Reaktionslösung ohne Temperaturerhöhung entfernt werden kann, da die entstehenden Produkte thermisch labil sind. Die ersten homoleptischen Alkyl-Komplexe $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($n = 2, 3$) des Scandiums und Yttriums wurden in Form von THF-Addukten schon 1973 dargestellt.^[47] Die Reihe wurde um die späten Lanthanoide von Lutetium bis hin zu Terbium erweitert.^[48,49,50] Obwohl diese Alkyle schon seit Mitte der 70er bekannt sind, wurden ihre Strukturen und Reaktivitäten jedoch erst in den letzten 10 Jahren untersucht.^[51,52]

Um den sterischen Anspruch zur Stabilisierung der Seltenerdmetalle zu erhöhen, wurden homoleptische SE-Verbindungen des Typs $[\text{SE}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{thf})_n]$ mit dem zwar kostenintensiveren, jedoch sterisch anspruchsvolleren Disyl-Liganden $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ dargestellt. Nachdem die kleinen Seltenerdmetalle Scandium und Yttrium^[53] schon in den 70er zugänglich waren, konnten mit diesem Silylmethanid mehr als 10 Jahre später erstmals Derivate der frühen und damit großen Lanthanoide bis hin zu Lanthan synthetisiert werden.^[54]

1.3.4 Seltenerdmetallaluminate

Eine elegante Alternative zu thermisch labilen, polymeren Methylspezies der Seltenerdmetalle stellen die thermisch stabilen, löslichen, mit der LEWIS-Säure $[\text{AlMe}_3]_2$ geschützten Methylspezies der Seltenerdmetalle des Typs $[\text{SE}(\text{AlMe}_4)_3]$ dar. Die komplette Reihe der Seltenerdmetalle ist als $[\text{SE}(\text{AlMe}_4)_3]$ über zwei Routen unter milden Bedingungen zugänglich. Etabliert hat sich eine Methode der Umsetzung von aus *in situ* gebildeten $[\text{SE}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$ -Verbindungen mit $[\text{AlMe}_3]_2$. Die Aufreinigung erfolgte durch Kristallisation aus Hexan und resultierte zwar in einem reinen Produkt, jedoch mit mäßigen Ausbeuten.^[55,56] Zum anderen wurde in der Literatur ein Weg über eine Salzeliminierungsreaktion ausgehend von $[\text{LiAlMe}_4]$ und etheratfreien SE-Halogeniden beschrieben.^[56,57] Große Seltenerdmetalle wie Lanthan und Samarium führten zur Bildung von *Metallat*-Komplexen, auch diese Route zeichnet sich mit schlechten Ausbeuten aus. Die Begründung dafür liegt in den polymeren Strukturtypen von $[\text{LiAlMe}_4]_n$ und von $[\text{SECl}_3]_n$, die eine homogene Reaktionsführung verhindern.

1.3.5 Seltenerdmetallbenzyle

Ebenfalls über die Salzeliminierungsrouten zugänglich sind Benzyllderivate des Typs $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{solvent})_n]$, die für kleine als auch beschrieben wurden.^[58,59,60] Ihre Struktur und Reaktivität blieb jedoch zunächst unerforscht. Erst vor knapp 5 Jahren, nachdem HESSEN diese Chemie wieder zum Leben erweckte, konnte durch Kristallstrukturanalysen gezeigt werden, dass große Seltenerdmetalle bis hin zum Lanthan selbst zusätzlich zu koordinierten Solvensmolekülen wie THF durch einen η^2 -Koordinationsmodus des Benzylanions stabilisiert werden.^[61,62] Trotz dieser zusätzlichen Absättigung sind die Verbindungen thermisch instabil und zersetzen sich unter anderem auf dem Weg einer α -H-Eliminierung zu mehrkernigen alkylidenartigen Spezies.^[58,59,60]

Um die Koordinationsphäre der großen Seltenerdmetalle abzusättigen, wurden durch MANZER an den Benzyl-Liganden zusätzliche Dimethylaminogruppen in *ortho*-Position eingeführt um einen bidentaten Liganden zu generieren, der solvensfreie stabile SE-Komplexe lieferte.^[63,64] Diese Klasse wurde erst nach über 30 Jahren durch HARDER wieder in den Fokus gerückt, und nun konnten ihre Strukturen aufgeklärt werden.^[65,66] An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass nahezu zeitgleich Arbeiten von HOU auf diesem Gebiet erschienen.^[67]

Ein sehr aktueller Übersichtsartikel von ANWANDER und ZIMMERMANN von 2010 gibt eine Zusammenfassung homoleptischer Seltenerdmetall-Komplexe, die σ -Bindungen enthalten.^[68]

1.3.6 Seltenerdmetallaryle

Phenyl-Komplexe der kleinen Seltenerdmetalle Scandium und Yttrium, 1968 von HART und SARAN beschrieben,^[69] waren die ersten rein σ -gebundenen Seltenerdmetallorganyle überhaupt. σ -gebundenen Seltenerdmetallorganyle wurden in einem Übersichtsartikel von ANWANDER und ZIMMERMANN zusammengefasst.^[70] Allerdings führt die Umsetzung von SE-Halogeniden mit LiPh bei großen Lanthanoiden wie Pr und La nicht zum gewünschten Produkt, sondern zur Bildung von *Metallat*-Komplexen.

Für Scandium und Yttrium lässt sich eine polymere Struktur postulieren, da die Verbindungen selbst in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether extrem schlecht löslich sind. Diese Eigenschaft führte dazu, dass eine vollständige Charakterisierung dieser Spezies zunächst nicht möglich war. Die Struktur von $[\text{ScPh}_3(\text{thf})_2]$ wurde erst vor ca. 10 Jahren von PUTZER *et al.* aufgeklärt.^[71] Die Serie der Phenyl-Verbindungen der Lanthanoide konnte von Ytterbium bis Holium erweitert werden.^[72,73]

Parallel zu seinen Arbeiten mit chelatstabilisierten Benzylkomplexen entwickelte MANZER erstmalig Arylkomplexe mit einer CH_2NMe_2 -Gruppe als chelatisierendem Henkel.^[64] Obwohl WAYDA dem kleinen SE-Metall Sc bereits kurz darauf seine Verwandten Lu, Yb und Er in Form neuer homoleptischer, solvatreier *ortho*-metallierter Benzylamine zur Seite stellte, konnten keine größeren Seltenerdmetalle mit diesem Ligandensystem dargestellt werden.^[74,75] Dass diese neue Klasse aufgrund ihrer thermischen Stabilität und hervorragenden Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen Potential als Ausgangsverbindungen für Komplexsynthesen besitzt, zeigte bereits TEUBEN mit seiner Methode zur Darstellung von Mono-Cp*-Derivate der Seltenerdmetalle.^[76,77]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde das Konzept der chelatstabilisierten Aryle wieder aufgegriffen und durch Modifikationen der Benzylposition sterisch anspruchsvollere Derivate dieser Klasse dargestellt, um erstmalig homoleptische Seltenerdmetall-Aryle der großen Zentralatome zu stabilisieren.^[30,78,79]

1.4 Historische Entwicklung Cp-basierter Seltenerdmetall-Katalysatoren

Mit der Entdeckung des Ferrocens^[80] 1951 erlangte der Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) in der Organometallchemie von Übergangsmetallen ein herausragendes Ansehen und eroberte in Form von Metallocen-Komplexen schlagartig die Metalle des d-Blockes^[81] und des p-Blockes.^[82,83] Mit der Entwicklung der Tris-(Cyclopentadienide) der Lanthanoide und der 3. Gruppe durch WILKINSON und BIRMINGHAM^[84] gelang diesem Liganden letztlich auch der Durchbruch in der Organometallchemie der Seltenerdmetalle. Synthesen verschiedener Bis-(Cyclopentadienyl)-Derivate folgten.^[85]

Der Begriff Metallocene wie er durch das Ferrocen bekannt wurde, wird nicht nur für reine Bis-(Cyclopentadienyl)-Komplexe verwendet, sondern auch für Komplexe mit Metallen, die weitere anionische Liganden (X) oder Neutralliganden (L) tragen, sogenannte *bent*-Metallocene $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{SE}(\text{X})_n(\text{L})_m]$ (Abbildung 2). $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{SE}(+\text{II})]$ ^[85] und $\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{SE}(+\text{III})$ -Halogenide^[85,86] sind hervorragende Ausgangsverbindungen für Alkyl-, Hydrido- oder Amido-Spezies.^[85] Diese wiederum besitzen letztlich eine Reaktivfunktion für katalytische Anwendungen, vorallem in Hydrometallierungsreaktionen, Zyklisierungsreaktionen^[87] und Polymerisationsreaktionen von Olefinen.^[88]

Elektronische oder sterische Parameter lassen sich durch Organylsubstituenten R an der Cyclopentadienyl-Einheit variieren. Besonders prominente Varianten zu C_5H_5 sind Tetramethylcyclopentadienyl- (C_5Me_4)^[89,90], Indenyl-^[91] und Fluorenyl-Einheiten^[92] (allg. Cp^{R}).

Eine Verbrückung Y (meist SiR_2 , $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$) beider Cp^{R} -Einheiten führt zu *ansa*-Metallocenen. Die Konformation des Komplexes wird fixiert, wodurch eine Erhöhung der LEWIS-Acidität

des Metallzentrums erzielt wird, da das Katalysatorzentrum für Substratmoleküle in der Katalyse besser zugänglich gemacht wird. So ist die Aktivität des *ansa*-Lanthanocen-Katalysators $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{SE}(\text{H})]_2$ im Vergleich zum unverbrückten Lanthanocen $[\text{Cp}^*\text{SE}(\text{H})]_2$ ($\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}$) in der Ethylenpolymerisation wie auch in der Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen zehnmal höher.^[93,88]

Achirale *ansa*-Metallocene des Typs $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{LnR}]$ ^[85] und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{LnR}]$ ^[85] und chirale *ansa*-Metallocene^[94,95] wurden in einer breiten Vielfalt dargestellt. Diese chiralen *ansa*-Lanthanocene spielen zudem eine entscheidende Rolle in der asymmetrischen Hydroaminierung,^[94] die erstmals von MARKS kurz nach der Entwicklung der hocheffizienten intramolekularen Hydroaminierung^[96] durch achirale Lanthanocene beschrieben wurde.

Aufgrund des erfolgreichen Einsatzes der *ansa*-Metallocene in der Polymerisationskatalyse^[97] wuchs das Interesse, den sterischen Anspruch weiter zu vermindern und reine Halbsandwich-Komplexe mit einer oder zwei Reaktivfunktionen $[\text{CpSE}(\text{II})(\text{X})]$ ^[98] bzw. $[\text{CpSE}(\text{III})(\text{X})_2]$ ^[99] zu untersuchen. Da in der Literatur relativ wenig über Mono-Cp- im Vergleich zu Bis-Cp-Systemen bekannt ist, lässt sich bereits erkennen, dass die Synthese solcher Spezies mit Schwierigkeiten verbunden ist. Gerade wenn ein sterisch wenig anspruchsvoller Cp-Rest eingeführt werden soll, kommt es bei der Ligandensubstitution immer wieder zur Bildung der thermodynamisch begünstigten Metallocen- oder Tris-Cp-Komplexe. Zudem resultiert aus dem elektropositiveren Charakter des SE-Zentralatoms eine stärker ionische Bindung, sodass die Verbindung zu Ligandenaustauschreaktionen neigt (*ligand scrambling*).^[99]

Zwar zeigen die meisten neutralen Halbsandwich-Komplexe keine Aktivität in der Olefinpolymerisation, aber eine Überführung zu einer aktiven kationischen Spezies durch z.B. MAO oder Borane wie $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ oder Borate wie $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. $[\text{Ph}_2\text{MeNH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führte mehrfach zur erfolgreichen Anwendung in der regio- und stereospezifischen Polymerisation von Olefinen oder auch in Copolymerisationen mit zyklischen und aromatischen Monomeren.^[100]

Eine erfolgreichere Weiterentwicklung ergab sich durch die Substitution eines Cyclopentadienyl-Restes in einem *ansa*-Metallocen durch einen anderen anionischen oder neutralen Donor D zu den sogenannten *Constrained-Geometry-catalysts* (CGCs).^[99,101,102] Im Gegensatz zu den Cp-Ringen, die als inerte stark abschirmende Liganden (*spectator ligand*) zur Komplexierung eines reaktiven Metallzentrums dienen, besitzt der Donor D eine vielschichtigere Funktion: Er kann in der Katalyse hemilabil sein und einer zeitweisen Dekomplexierung ohne Zersetzung des Katalysatorsystems unterliegen, oder er kann flexibel 2,4, oder 6 Elektronen in σ - und π -Bindungen zum Zentralatom beisteuern.^[103]

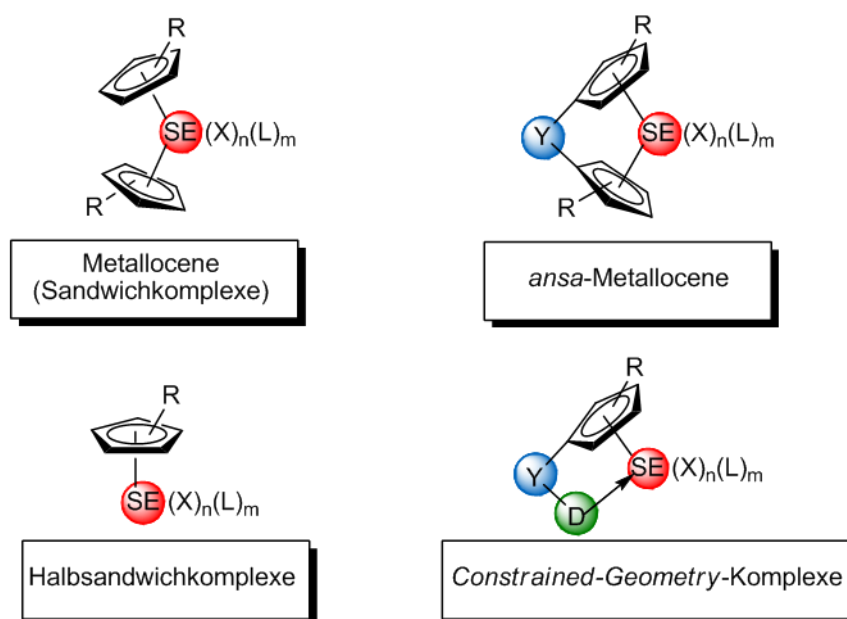


Abbildung 2: Monodentate Cp-Liganden (links); bidentate *ansa*-Cp-Liganden (rechts) in Komplexen der Seltenerdmetalle.

Der erste *Constrained-Geometry*-Komplex mit dem Cp-Y-D-Ligandmotiv wurde 1990 von BERCAW^[104] in Form eines dimeren Sc-Hydrido-Komplexes mit der Chelateinheit *CpSiN* dargestellt (Abbildung 3). Kurz darauf folgte eine Publikation von OKUDA,^[105] die einen Cyclopentadienylsilylamido(*CpSiN*)-Titan-Komplex präsentierte.

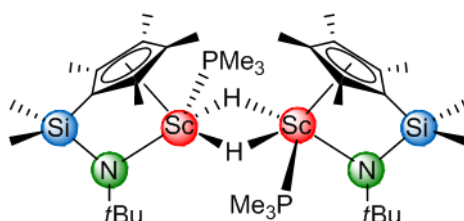


Abbildung 3: Der erste publizierte CG-Komplex mit einem *CpSiN*-Ligandmotiv von BERCAW.^[104]

Ansa-Cyclopentadienyl-Komplexe mit Seltenerdmetallen bilden neben den zahlreichen prominenten Verbindungen der Gruppe 4 eine Klasse interessanter Homogenkatalysatoren, die auch im industriellen Maßstab Verwendung findet, was sich in internationalen Patentschriften wiederfindet.^[106,107,179] Hervorzuhebende Vorteile der Metallocen- und Metallocenanalogen-Verbindungen im Vergleich zu den heterogenen ZIEGLER-NATTA-Katalysatorsystemen^[108] sind die gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln, die wohl definierte katalytisch-aktive Stelle (*active site*) im Molekül (*single site catalyst*) und die durch die Stereochemie des Katalysatorkomplexes erzielbare Stereoselektivität der C-C-Knüpfungsreaktionen zum Polymer (Taktizität). Unterschiedliche Taktizitäten von Polyolefinen ergeben völlig unterschiedliche Eigenschaften wie z.B. Schmelzpunkt, Reißfestigkeit und Stabilität des Polymers, sodass durch das Design des molekularen *single-site*-Katalysators gezielt das Eigenschaftsprofil für hochwertige Polymere eingestellt werden kann. Zudem übertreffen die *Constrained-Geometry*-Komplexe teilweise die Aktivitäten von Metallocenen, ermöglichen eine hohe Selektivität in der Polymerisationskatalyse und sind thermisch deutlich belastbarer. Aufgrund all dieser Eigenschaften steht das Design neuer

Struktur motive für *CGCs* im Mittelpunkt der aktuellen akademischen und industriellen Forschung.^[109]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden bereits einige neue Struktur motive für *Constrained-Geometry*-Komplexe entwickelt. Sie enthalten eine chelatisierende Iminophosphoraneinheit mit einem stark basischen Stickstoffatom (*CpPN*) (Abbildung 4). Zunächst wurde auf der isoelektronischen Beziehung der Einheit *CpSiN* des klassischen *CGCs* zu der Einheit *CpPN* eine neue Serie an Liganden unterschiedlichen sterischen Anspruchs und elektronischer Donorcharakteristik dargestellt.^[110] Der erste Lutetiumkomplex des neuen Systems wurde 2005 veröffentlicht.^[111] Es konnte eine Serie an *CpPN*-Komplexen weiterer Seltenerdmetalle und Metalle der 4. Gruppe, in denen die *CpPN*-Einheit als Chelatligand fungiert, dargestellt und ihre Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung und in der Olefinpolymerisation untersucht werden.^[112] Des Weiteren wurden Versuche zur Synthese von Gruppe 4-,^[113] Aluminium-,^[113] Chrom-,^[114] Vanadium-^[115] und weiteren Seltenerdmetall-^[116] *CG*-Komplexen durchgeführt. Unabhängig und zeitgleich wurden DFT Rechnungen und experimentelle Arbeiten zu Indenyl- und fluorenylbasierten *CpPN*-Ligandensystemen und deren Komplexierung an Metalle der Gruppe 4 von BOURISSOU und Mitarbeitern veröffentlicht.^[117,118,119]

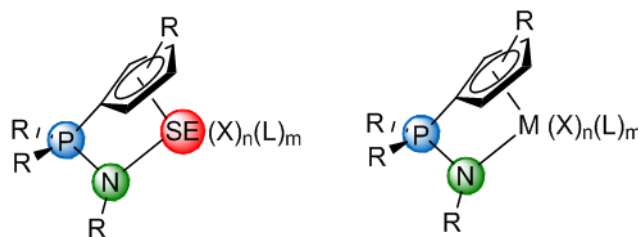


Abbildung 4: In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER entwickelte *CpPN*-Komplexe der Seltenerdmetalle und der Metalle M (M = Ti, Zr, Hf, Al, Mg, V, Cr; X = Alkyl, Benzyl, Amido, Halogenid).

Wie schon erwähnt, ist in den *CpPN*-Komplexen die Phosphazeneinheit direkt über das Phosphoratom an den C5-Ring gebunden, somit Bestandteil der strukturell belegbaren Chelateinheit. Verwandt zu den in dieser Arbeit entwickelten Ligandensystemen sind Verbindungen mit Me₂Si-verbrückten Cyclopentadienyl-Imidazolin-2-Imin-Liganden, deren N-Atome ebenfalls Bestandteil eines extrem basischen, zwitterionisch aufgebauten Neutralliganden, nämlich eines Imidazolringes sind. *Constrained-Geometry*-Komplexe mit diesem Ligandensystem des Chroms,^[120] der Seltenerdmetalle und der Erdalkalimetalle^[121] wurden von der Arbeitsgruppe TAMM publiziert. Ein weiteres jedoch dianionisches *CpPN*-Ligandensystem der allgemeinen Schreibweise (Cp^RPRNR)²⁻ mit einem Phosphor(III)-Atom in der Brücke aus der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER soll an dieser Stelle ebenfalls Erwähnung finden, da die entsprechenden Titan-Komplexe lineares, hochmolekulares Polyethylen mit hoher Aktivität produzieren.^[122]

1.5 Variationsmöglichkeiten von *CGCs*

Die ursprüngliche Definition eines *Constrained-Geometry-Catalyst* geht auf STEVENS *et al.* zurück: Ein Komplex, in dem ein π -Donor und -Akzeptor (Cp-Ring oder Cp-Analogen) zu

einem σ -Donor verbrückt ist, beide Donoren an das gleiche Metallzentrum koordinieren und der Winkel zwischen $\text{Cp}_{\text{zentrum}}$ und dem zusätzlichem Liganden kleiner ist, als wenn beide Donoren unverbrückt wären, wird als *CGC* bezeichnet. In einem Patent wurde der Anspruch erhoben, dass die Spannung in solchen Komplexen, in denen ein Ligand im $\eta^5:\eta^1$ -Modus koordiniert und (heterolytisch betrachtet) maximal 10 Elektronen doniert, die katalytische Leistung verbessert.^[123]

In Abbildung 5 ist schematisch der Aufbau eines *Constrained-Geometry*-Komplexes gezeigt. Er besitzt ein elektrophiles und LEWIS-acides Metallzentrum **M** umgeben von *n* anionischen Liganden **X** und manchmal zusätzlichen Neutralliganden **L** z.B. Solvensmoleküle wie thf. Eines der charakteristischsten Merkmale eines *CGCs* ist wie schon erwähnt ein η^5 -koordinierender Cp-Ring oder Cp-Analogon, hier als **Cp^R** bezeichnet. Die *ansa*-Funktion **Y** verbindet das Cp-Fragment mit einem weiteren Donor **D**. Mit verschiedenen Substitutionsmustern für **D** lässt sich die Größe der *Active Site* für katalytische Anwendungen bestimmen.

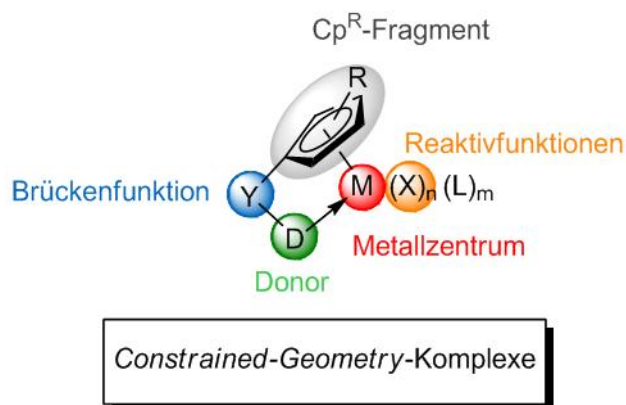


Abbildung 5: Modifikationsbereiche in *Constrained-Geometry*-Komplexen.

Durch Modifikationen der Struktur eines *Constrained-Geometry*-Komplexes lassen sich elektronische wie sterische Eigenschaften einstellen, die einen entscheidenden Einfluss auf die Leistung der Komplexe in der Katalyse aufweisen. Ausgewählte Beispiele sollen im Folgenden Erwähnung finden. Eine ausführliche Übersicht über *Constrained-Geometry*-Komplexe und ihre Modifikationsmöglichkeiten findet sich in Übersichtsartikeln von BRAUNSCHWEIG und BREITLING^[101] sowie CANO und KUNZ.^[124]

1.5.1 Modifikation des Cp^R-Fragmentes

Die Modifikationen des Cp^R-Fragments haben wohl den signifikantesten Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften eines *Constrained-Geometry*-Komplexes.

Zu Beginn ihrer Entwicklung besaßen solche Komplexe meist C₅H₄ (Cyclopentadienyl)-^[125,126] oder C₅Me₄ (Tetramethylcyclopentadienyl)-Fragmente.^[104] Zudem wurden Komplexe mit C₉H₆ (Indenyl)-^[127,128] und C₁₃H₈ (Fluorenyl)-Resten untersucht.^[129] Chirale CG-Komplexe konnten durch ein unsymmetrisches Substitutionsmuster im Cyclopentadienyl-Fragment dargestellt werden. In den meisten Fällen befindet sich neben dem Brückensubstituenten Y ein weiterer Substituent am Cyclopentadienyl-Ring Y-C₅H₃R (R = Me, *t*Bu, Bz), wodurch planare Chiralität im Komplex erzeugt wird.^[105,130]

Erst im letzten Jahrzehnt wurden vereinzelt heteroatomsubstituierte Cp-Verbindungen^[131] oder sogar heterozyklische (z.B. B,^[132] P,^[133] Si)^[134] 6-Elektronen-Donor-Fragmente eingesetzt.

Homo- oder Heterobimetallische Systeme nach MARKS *et al.*, in denen zwei CpSiN-Fragmente über z.B. eine Ethylkette verlinkt sind, weisen häufig ein katalytisches Verhalten auf, welches das der vergleichbaren homonuklearen Komplexe übertrifft. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein intramolekularer kooperativer Mechanismus, bei dem ein Kettentransfer zwischen zwei benachbarten aktiven Metallzentren abläuft.^[135]

Durch eine Alkylgruppe lässt sich das Cp-Fragment nicht nur mit einem weiteren CG-Komplex verbinden, sondern es kann auch mit einer weiteren Amido-Einheit über eine SiMe₂-Gruppe verbrückt sein. Dies führt zum Aufbau eines tridentaten Chelatliganden, der in einem η^1 - η^5 - η^1 -Koordinationsmodus an das Metall koordinieren kann.^[136]

Zudem findet eine isolobale Dicarbolyl-Einheit [(Dcab)M(IV)]²⁺ (Dcab = *nido*-C₂B₉H₁₁²⁻) anstelle des Cyclopentadienyl-Restes Einsatz.^[137]

1.5.2 Modifikation der Brückenfunktion Y

Allgemein lässt sich sagen, dass bisher nur wenige Elemente als Brückenfunktion verwendet wurden. Die Me₂Si-Brücke ist auch heute noch das am meisten verwendete Fragment, da sie sich sowohl durch ihre synthetisch relativ einfache Einführung wie auch ihre thermische und chemische Stabilität auszeichnet. Verlängerte Brückenfunktionen des Typs (Me₂Si)₂,^[138] CH₂SiMe₂^[139] und (CH₂)_n^[140] (n = 2 oder 3) wurden ebenfalls ausgiebig in der Literatur beschrieben.

Es ist bemerkenswert wie wenig Forschung hingegen bislang auf dem Gebiet der korrespondierenden Chemie der Methylen-(sp³-Kohlenstoff)^[141]- und Vinyliden-(sp²-Kohlenstoff)^[142]-verbrückten Cyclopentadienyl(amido)-Systeme betrieben wurde. Patentanmeldungen dagegen repräsentieren ihr Potential in der Polymerisationskatalyse.^[143,144] Des Weiteren wurde von BRAUNSCHWEIG Bor als Brückenatom in Form von [1]- und [2]-Borametallophenane der Gruppe 4^[145] und BNR₂-Einheiten^[146] erforscht.

Wie schon in Kapitel 1.4 ausgiebig diskutiert, wurde in der eigenen Arbeitsgruppe das Phosphoratom zum einen in der Oxidationsstufe +III im [(C₅H₃tBuPtBuNtBu)TiCl₂]^[122] und zum anderen in der Oxidationsstufe +V in Komplexen des Typs [(Cp^RR₂P=NR)SE(CH₂SiMe₃)₂]^[111,110,112,116a] als Brückenatom in *Constrained-Geometry*-Komplexe eingeführt.

1.5.3 Modifikation des Donors D

Durch geeignete Donoreinheiten **D** lässt sich die Größe der *Active Site* für katalytische Anwendungen bestimmen. Das häufigste verwendete Element ist immernoch das Stickstoffatom in Form einer Amido-,^[104,105] Guanidin-^[120,121] oder Imininophosphoran-^[111,110,112] Einheit. Alkylreste an der Amidoeinheit können mit einem weiteren CG-Komplex zu bimetallicen Komplexen^[147d] oder mit einem weiteren neutralen oder anionischen Donor

(N, O, S, P) zur Bildung eines tridentaten Liganden^[147,148] verbunden sein. Dieser Donor kann direkt in α -Stellung der Amidofunktion oder weniger gespannt in β - oder γ -Stellung sitzen. Der Substituent der Amidoeinheit kann auch ein chirales C-Atom besitzen und kann somit Chiralität in der Verbindung erzeugen.^[149]

Neben der Amidogruppe dienten auch ein Carbanion-,^[150] RO⁻-^[151,152] und R₂P⁻-Fragmente als Donor. Letzteres wurde vor allem in der Seltenerdmetallchemie mit Anwendung in der Isoprenpolymerisation eingesetzt.^[153,154]

Eine äußerst außergewöhnliche Struktur wurde von OKUDA mit einem phosphorverbrückten Indenyl-Carboranyl-CGCs der Metalle der Gruppe 4 gezeigt, in welchem die Amidogruppe durch eine Carboran-Einheit ersetzt ist. Diese Komplexe waren die ersten CGCs, die in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht wurden und zeigten hohe Aktivitäten.^[155] Auch in der SE-Chemie taucht das Carboranyl-Strukturmotiv in der Donorfunktion auf.^[156]

1.5.4 Modifikation des Metallzentrums

Überblickend lässt sich feststellen, dass der Schwerpunkt der Untersuchungen zu CGCs auf neben Metallen der 4. Gruppe^[105,157] und Seltenerdmetallen in ihrer stabilsten Oxidationsstufe +III^[104,158,159,160] liegt. Zudem wurden mono- und dinukleare CGCs von Yb(II) und Sm(II)^[161] wie auch CGCs von Thorium Th(IV)^[162] und U(IV)^[163] untersucht.

Zusätzlich wurden die CGCs des Vanadiums(+II, +III, +IV und +V),^[164] Niobs(+V) und Tantals(+V)^[165] intensiv erforscht. Weitere Arbeiten existieren über die CG-Komplexe der 6. Gruppe für Chrom(+III),^[166] für Molybdän(+IV, +V, VI)^[167] und Wolfram(+VI).^[168] In der 7. Gruppe ist nur ein CGC eines elektronenreicheren Metalls bekannt: Rhenium in der Oxidationsstufe +III.^[169] CGCs der späten Übergangmetalle findet man nur vereinzelt z.B. mit Fe(+II),^[105] Ru(+II),^[170] und Rh(+I).^[118]

1994 wurden die ersten CG-artigen Komplexe des Aluminium dargestellt.^[171] Aufgrund des Designs der Liganden und der daraus resultierenden Eigenschaften der Komplexe ist es legitim von CGCs zu sprechen, jedoch besitzen sie zumeist einen $\eta^I:\eta^I$ -Koordinationsmodus, nicht den der klassischen CGCs mit $\eta^5:\eta^1$.^[172] Über weitere CGCs der Hauptgruppenelemente (Gruppen 13 und 15) als Zentralatom wurde 2003 von COWLEY berichtet.^[173]

1.5.5 Modifikation der Reaktivfunktion X am Metallzentrum

Im Allgemeinen werden CG-Komplexe der Seltenerdmetalle über Salz-, Amin- oder Kohlenwasserstoffeliminierung an Chloro-, Amido- oder Alkyl- bzw. Aryl-Komplexen hergestellt. In der Literatur sind zahlreiche Wege des Austausches der im CG-Komplex verbliebenen Liganden beschrieben. Für die Katalyse werden Chloro- oder Alkylderivate bevorzugt, um eine Aktivierung durch z.B. Borane oder Borate zur kationischen Spezies zu ermöglichen.^[101,102]

Im Bereich der SE-CG-Komplexe ist die Alkanelimierung mit [SE(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] oder SECl₃ und LiCH₂SiMe₃ zu Alkylderivaten eine der gängigsten Methoden.^[159,160,111,110]

Ebenso sind die meist untersuchten SE-CG-Komplexe dimere SE-Hydrido-CG-,^[160b,139,104] monomere SE-Amido-CG- (hmds)^[174,175,176] und Halogenido-CG-Komplexe.^[102,104,106,177] An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Hydrido-Spezies durch Metathese von Alkylen mit H₂ oder PhSiH₃ dargestellt werden.^[158,138,102]

Ein einfacher Benzyl-Coligand ist in den klassischen *CpSiN*-CGCs bisher nicht bekannt. Allerdings wurde eine Arbeit von HARDER über ein Fluorenyl-silylamido-Derivat mit einem chelatstabilisierten (σ -NMe₂C₆H₄CH₂)⁻-Coliganden als CGC veröffentlicht.^[66] Kurz darauf wurde eine Serie der SE-Komplexe dieser Klasse von HOU entwickelt.^[178]

Im Bereich der CG-SE-Aryle mit dem klassischen (*CpSiN*)²⁻-Ligand findet sich lediglich der ebenfalls chelatstabilisierte dmbs-Ligand.^[179] Mehrere Beispiele an Seltenerdmetallkomplexen mit einem monoanionischen Cyclopentadienylsilylcarbazol- und zwei dmbs-Liganden wurden von DOW patentiert. Diese Komplexen zeigen gute Aktivitäten in der Olefinpolymerisation.^[180] Mischverbindungen des Typs [(*CpSiN*)Y(dmbs)Cl] wurden wenig später durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellt.^[181] Zudem ist ein Beispiel eines aromatischen Ethers, der zusätzlich *ortho*-dirigieren kann, als Reaktivfunktion bekannt.^[182]

Bei SE(+II)-Komplexen mit dianionischen Amido-Liganden vom Typ [(C₅Me₄SiMe₂NR)₂SE(+II)] ist sogar keine Reaktivfunktion **X** vorhanden, hier wird die Koordinationssphäre durch neutrale Liganden **L** (Solvensmoleküle wie thf) abgesättigt.^[161]

1.6 Synthesewege zu *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle mit unterschiedlichen Reaktivfunktionen X

Die gängigsten Synthesewege zu *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle sind die Salz-(a), Alkan-(b,c), Amin-(d) und Areneliminierung (e), welche in Abbildung 2 schematisch dargestellt sind. Im Folgenden sollen literaturbekannte Routen zur Synthese der klassischen *CpSiN*-SE-CG-Komplexe erläutert werden.

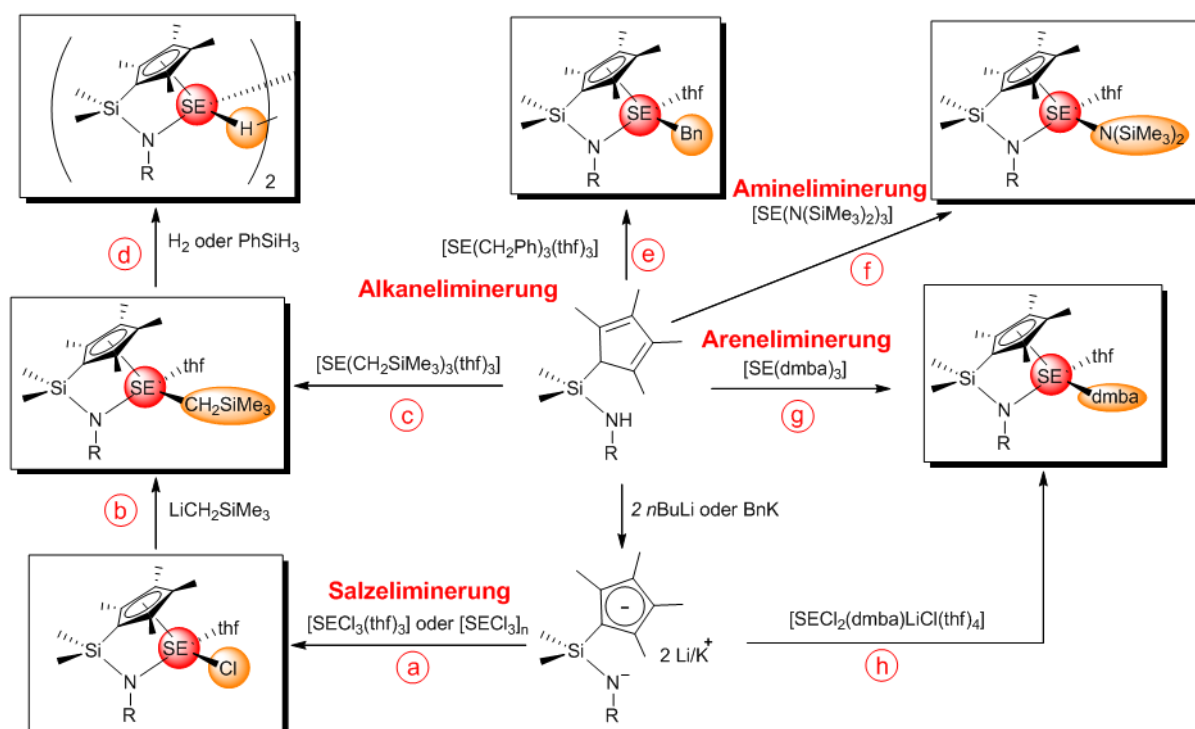


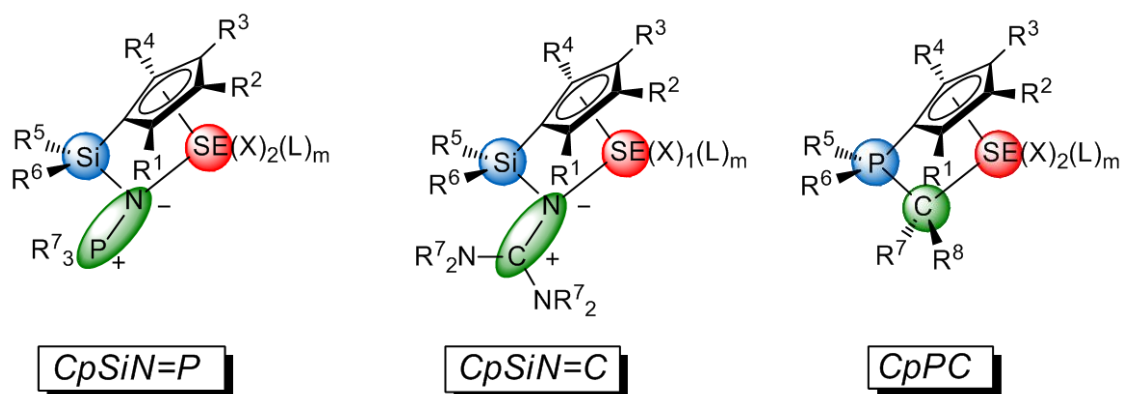
Abbildung 6: Syntheserouten zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle.

Die Salzeliminierung (a) war die erste Route zur Darstellung von CG-Komplexen der Seltenerdmetalle. So wurde z.B. der erste Monochloro-CG-Komplex des Scandiums von BERCAW durch Umsetzung der dimetallierten Spezies des *CpSiN*-Liganden mit $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ erhalten.^[104,106] Zur Deprotonierung des *CpSiN*-Liganden werden standardmäßig Kalium- oder Lithiumorganyle wie BnK, *n*BuLi, MeLi oder *t*BuLi verwendet. Aufgrund der polymeren Kettenstruktur der $[\text{SECl}_3]_n$ werden an dieser Stelle bevorzugt Etherate wie thf- oder dme-Addukte der Chloride eingesetzt. Ein großer Nachteil für den Einsatz in der Polymerisation ist die Tendenz der SE-Verbindungen *Metallat*-Komplexe oder chloroverbrückte Dimere oder Oligomere zu bilden. Aus diesem Grund werden Chloro-Spezies direkt mit Alkali-Alkylen meist mit dem etablierten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (b) zur entsprechenden Alkyl-Spezies umgesetzt.^[104,106] 1999 berichtete erstmal OKUDA über eine bemerkenswert einfache Alkaneliminierung (c) als Zugang zu dem CG-Yttriumkomplex $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})]$ sowie über erste Ergebnisse zur Polymerisation von *tert*-Butylacrylat und Acrylnitril mit diesem Komplex.^[159] Zahlreiche SE-Alkyl-CGCs mit dem klassischen *CpSiN*-Liganden konnten daraufhin in einer Stufe salzfrei dargestellt

werden.^[160] In vielen Fällen erfolgt eine Derivatisierung mit H_2 oder $PhSiH_3$ zu Hydrido-Spezies (**d**), da diese oft ohne den Zusatz eines Cokatalysators zur Polymerisation von Olefinen in der Lage sind.^[104] Unter den Oberbegriff Alkaneliminierung lässt sich auch die Toluoleliminierung stellen. Allerdings ist nach bestem Wissen der Autorin bisher kein Beispiel einer Komplexsynthese (**e**) mit dem klassischen $CpSiN$ -System über diese Methode bekannt. Der erste artverwandte Benzyl-CGC des Yttriums mit einem chelatstabilisierten (σ - $NMe_2C_6H_4CH_2$)⁻-Liganden und einem Fluorenylsilylamido-Liganden wurde von HARDER dargestellt.^[66] Eine weitere sehr selektive Syntheseroute ist die Amineliminierung (**f**), bei dem meist die stabilen, hochrein isolierbaren $[SE(hmds)_3]$ -Verbindungen eingesetzt werden.^[174,175,176] Limitiert ist diese Methode jedoch auf CH-acide $CpSiN$ -Liganden mit einem nicht zu großen sterischen Anspruch, da die $[SE(hmds)_3]$ -Verbindungen durch ihre abschirmenden Liganden eine verminderte kinetische Basizität aufweisen. Eine alternative Route ist die Areneliminierung (**g**), wobei auch hier wie bei den Benzyl-Derivaten bisher keine $CpSiN$ -Aryl-CG-Komplexe bekannt sind.

Im Bereich der CG-SE-Aryle mit dem klassischen $(CpSiN)^{2-}$ -Ligand findet sich lediglich der ebenfalls chelatstabilisierte dmbsa-Ligand.^[179] Diese Komplexe zeigen gute Aktivitäten in der Olefinpolymerisation.^[180] Eine zusätzliche Variante um zu Verbindungen dieses Typs zu gelangen ist die Salzeliminierung an $[SECl_2(dmbsa)LiCl(thf)_4]$ (**h**).^[181]

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuer Struktur motive für *Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle. Im ersten Teil der Dissertation liegt der Schwerpunkt auf der Synthese neuer SE-Komplexe, die einen iminophosphoran($CpSiNP$)- und guanidin-funktionalisierten($CpSiNC$) C_5R_4 -Donor mit einem extrem basischen N -Donor als Chelatliganden besitzen. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten erstmalig Cyclopentadienyliden-phosphorane als Bausteine für diylidische $CpPC$ -*Constrained-Geometry*-Komplexe eingesetzt werden. In den resultierenden Komplexen soll die $CpPC$ -Einheit einen bidentaten, anionischen Liganden darstellen, der zum einen über den Cyclopentadienyl-Ring und zum anderen über eine Methylen-Einheit chelatartig an ein SE-Zentralatom bindet.



Des Weiteren sollten die erhaltenen Komplexe auf ihre katalytische Aktivität in Polymerisationsreaktionen getestet werden.

2 Literatur

- [1] S. Waltritsch, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **2010**, 155, Heft 1, Springer Verlag, 17-19.
- [2] <http://www.rareelementresources.com/de/Overview.asp>. (02.06.2011).
- [3] a) <http://www.zeit.de/wirtschaft/2011-02/china-seltene-Erden>. (Artikel vom 11.02.2011) (22.03.2011, 10:05).
b) <http://www.spiegel.de/wirtschaft/soziales/0,1518,743174,00.html> (Artikel vom 02.02.2011) (22.03.2011, 10:10).
- [4] a) <http://www.faz.net/s/Rub0E9EEF84AC1E4A389A8DC6C23161FE44/Doc~E011959D5FA2D43C487038A8B39C3D131~ATpl~Ecommon~Scontent.html> (Artikel vom 08.07.2010) (15.04.2011, 09:30).
b) <http://www.faz.net/s/Rub58BA8E456DE64F1890E34F4803239F4D/Doc~EE02958EE2DE4413CB1842D708EDA827B~ATpl~Ecommon~Scontent.html> (Artikel vom 11.11.2010) (15.04.2011, 09:43).
c) <http://www.faz.net/s/RubD16E1F55D21144C4AE3F9DDF52B6E1D9/Doc~E12C77B6A04F242EA8EE1D1C4693C1DC8~ATpl~Ecommon~Scontent.html> (Artikel vom 22.10.2010) (15.04.2011, 09:50).
d) <http://www.faz.net/s/RubF37C1F630AE4F8D8326AC2A80BDBBDE/Doc~EC7EA7B217BFC4191997BEED16033D4E6~ATpl~Ecommon~Scontent.html> (Artikel vom 06.09.2010) (15.04.2011, 09:59).
e) <http://www.tagesschau.de/wirtschaft/china1150.html> (Artikel vom 07.01.2011) (15.04.2011, 10:02).
f) <http://www.n-tv.de/wirtschaft/China-entdeckt-den-Umweltschutz-article2310791.html> (Artikel vom 07.01.2011) (15.04.2011, 10:15).
- [5] D. Bencek, H. Klodt, W. Rickels, *Business and Economics, Wirtschaftsdienst* **2011**, Springer, 91, 209-215.
- [6] <http://www.scinexx.de/wissen-aktuell-12924-2011-02-01.html> (Artikel vom 01.02.2011) (22.3.2011, 11:54).
- [7] a) H.B. Kagan, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 3-6. b) W.J. Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 139, 169-170. c) G.A. Molander, C.R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 307-338. d) V. Nair, J. Mathew, J. Prabhakaran, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 127-132.
- [8] a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 22, 3533-3539. b) R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinsonson and Ross, Stroudsburg, Pa, **1973**.
- [9] R. Anwender, *Topics in Organometallic Chemistry, Principles in Organolanthanide Chemistry* **1998**, Springer Verlag, 1-61.
- [10] S.A. Cotton, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Scandium, Yttrium & the Lanthanides, Inorganic Coordination Chemistry* **2006**, 1-38.
- [11] U. Baisch, D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E.A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1538-1548.
- [12] a) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Ed., John Wiley: New York **1980**, 990. b) P.N. Hazin, J.C. Huffman, J.W. Bruno, *Organometallics* **1987**, 6, 23-27.
- [13] a) M.D. Taylor, C.P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 387-391. b) J. Kutscher, A. Schneider, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 815-819.
- [14] F.T. Edelmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)*, Volume 6, Lanthanides and Actinides, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [15] a) J.H. Freeman, M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 7, 224-227. b) N.C. Burton, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, H.C. de Lemos, A.A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464.
- [16] G.B. Deacon, T. Feng, P.C. Junk, G. Meyer, N.M. Scott, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **2000**, 53, 853-865.
- [17] N.J. Hill, W. Levason, M.C. Popham, G. Reid, M. Webster, *Polyhedron* **2002**, 21, 445-455.
- [18] J. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 45-50.
- [19] N. Hu, Y. Lin, Q. Shen, Y. Xing, E. Shi, *Huaxue Xuebo* **1986**, 44, 388.
- [20] G.B. Deacon, N.M. Scott, B.W. Skelton, A.H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1945-1946.
- [21] N.C. Burton, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, H.C. de Lemos, A.A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464.
- [22] G.R. Willey, T.J. Woodman, M.G.B. Drew, *Polyhedron* **1997**, 16, 3385-3393.
- [23] U. Baisch, D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E.A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1538-1548.

- [24] a) W.J. Evans, J.D. Feldmann, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4581-4584. b) O.V. Kravchenko, S.E. Kravchenko, V.D. Makhaev, V.B. Polyakova, G.V. Slobodenchuck, K.N. Semenenko, *Koord. Khim.* **1982**, *8*, 1356-1359. c) G.B. Deacon, T.D. Tuong, D.L. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 136. d) G.B. Deacon, A. Koplick, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, *15*, 263-265. e) G.B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1328-1329.
- [25] S.-H. Wu, Z.-B. Ding, X.-J. Li, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2679-2681.
- [26] a) S. Petricĉek, A. Demsĉar, L. Goliĉ, *Polyhedron* **1999**, *18*, 529-532. b) S. Petricĉek, A. Demsĉar, L. Goliĉ, J. Košmrlj, *Polyhedron* **2000**, *19*, 199-204.
- [27] K. Izod, S. T. Liddle, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 214-218.
- [28] R. Taube, S. Meiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 327-336.
- [29] S. Petricĉek, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2293-2301.
- [30] A.R. Petrov, *Dissertation Philipps-Universität Marburg*, **2008**.
- [31] S.P. Nolan, D. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844-7853.
- [32] a) D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350. b) D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- [33] W.A. Herrmann, *Topics in Current Chemistry: Organolanthanid Chemistry - Synthesis, Structure, Catalysis*. Springer: Berlin Heidelberg, **1996**.
- [34] a) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858. b) W.A. Herrmann, F.C. Munck, G.R.J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 682-688.
- [35] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=de&N4=139246|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC (16:03, 28.03.2011).
- [36] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=de&N4=86944|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC (16:07, 28.03.2011).
- [37] C. Meermann, G. Gerstberger, M. Spiegler, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2014-2023.
- [38] J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W.A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080-3096.
- [39] D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 735-73.
- [40] F. Estler, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2003**, *22*, 1212-1222.
- [41] W.J. Evans, J.L. Shreeve, J.W. Ziller, R.J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576-585.
- [42] a) P.B. Hitchcock, Q.-G. Huang, M.F. Lappert, X.-H. Wei, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3266-3273. b) S.D. Daniel, J.-S.M. Lehn, J.D. Korp, D.M. Hoffman, *Polyhedron* **2006**, *25*, 205-210.
- [43] H.C. Aspinall, S.R. Moore, A.K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 993-996.
- [44] J.H. Freeman, M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 224-227.
- [45] a) H.M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437-5440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303-5306. b) H.M. Dietrich, C. Meermann, K.W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2006**, *25*, 4316-4321.
- [46] a) D.J.H. Emslie, W.E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 4226-4240. b) D.J.H. Emslie, W.E. Piers, R. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 293-294.
- [47] M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [48] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C5-C7.
- [49] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1-C4.
- [50] J.L. Atwood, W.E. Hunter, R.D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 140-142.
- [51] a) H. Schumann, D.M.M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2422-2426. b) K.C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243. c) S. Arndt, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690-4700. d) W.J. Evans, J.C. Brady, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7711-7212. e) L. Lukesova, B.D. Ward, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L.H. Gade, *Dalton Trans.* **2007**, 920-922. f) M. Niemeyer, *Acta Cryst. Sec. E* **2001**, *57*, m553-m555.
- [52] F.T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647-2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2466-2488.
- [53] G.K. Barker, M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C45-C46.

- [54] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.A. Barlett, P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007-1009.
- [55] a) A. Fischbach, M.G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284-2289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234-2239. b) H.M. Dietrich, R. Anwender, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767-5771. c) R. Anwender, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3187-3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3126-3130.
- [56] R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.
- [57] W.J. Evans, R. Anwender, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107-1109.
- [58] I.S. Guzman, N.N. Chigir, O.K. Sharaev, G.N. Bondarenko, E.I. Tinyakova, B.A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, *249*, 860.
- [59] N.N. Chigir, I.S. Guzman, O.K. Sharaev, E.I. Tinyakova, B.A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1982**, *263*, 375.
- [60] K.H. Thiele, K. Unverhau, M. Geitner, K. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 175-179.
- [61] S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3454-3462.
- [62] N. Meyer, P.W. Roesky, S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, K. Saliu, J. Takats, *Organometallics* **2008**, *27*, 1501-1505.
- [63] L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C6-C9.
- [64] L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8068-8073.
- [65] S. Harder, C. Ruspig, N.N. Bhriain, F. Berkermann, M. Schurmann, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2008**, *63b*, 267-275.
- [66] S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 373-379.
- [67] W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167-2179.
- [68] M. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194-6259.
- [69] a) F.A. Hart, M.S. Saran, *Chem. Commun.* **1968**, 1614-1615. b) F.A. Hart, A.G. Massey, M.S. Saran *J. Organometal. Chem.* **1979**, *21*, 147-154.
- [70] M. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194-6259.
- [71] M.A. Putzer, G.P. Bartholomew, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1777-1778.
- [72] L.N. Bochkarev, T.A. Stepanitseva, L.N. Zakharov, G.K. Fukin, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, *Organometallics* **1995**, *14*, 2127-2129.
- [73] L.N. Bochkarev, T.A. Zheleznova, A.V. Safronova, M.S. Drozdov, S.F. Zhil'tsov, L.N. Zakharov, G.K. Fukin, S.Y. Khorshev, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 165-168.
- [74] A.L. Wayda, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* **1984**, *3*, 939-941.
- [75] A.L. Wayda, R.D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1440-1444.
- [76] M. Booiij, N.H. Kiers, H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79-86.
- [77] M. Booiij, N.H. Kiers, A. Meetsma, J.H. Teuben, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *Organometallics* **1989**, *8*, 2454-2461.
- [78] a) J. Sundermeyer, A.R. Petrov, O. Thomas, WO 2009067999, **2009**. b) A.R. Petrov, K.A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1212-1218. c) A.R. Petrov, O. Thomas, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2738-2746.
- [79] a) O. Thomas, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**. b) O. Thomas, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [80] a) T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040. b) S.A. Miller, T.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [81] G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243-296.
- [82] M.A. Beswick, J.S. Palmer, D.S. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 225-232.
- [83] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990.
- [84] a) G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210. b) J.M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42-44.
- [85] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986.
- [86] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S. Tian, *Organometallics* **2000**, *19*, 3420-3428.
- [87] G.A. Molander, J.A.C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2185.

- [88] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091-8103.
- [89] W.J. Layman, G.C. Robinson, US Patent 5648578 1997, EP 739874 **1996**.
- [90] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F.E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 341-345.
- [91] W.A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwender, *Organometallics* **1997**, *16*, 1813-1815.
- [92] W. Nie, C. Qian, Y. Chen, S. Jie, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 114-122.
- [93] G. Jeske, L.E. Schock, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103-8110.
- [94] M.A. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A.L. Reingold, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212-10240.
- [95] M.A. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M.R. Gagné, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241-10254.
- [96] a) M.R. Gagné, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109. b) S. Hong, T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686.
- [97] G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243-296.
- [98] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 61-70.
- [99] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953-1976.
- [100] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114-3121.
- [101] H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [102] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411-4423.
- [103] J. Okuda, T. Eberle, „Half-Sandwich Complexes as Metallocene Analogs“ in: *Metallocenes*, Vol. I, Wiley-VCH, 415.
- [104] a) P.J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869. b) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [105] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- [106] P.J. Shapiro, W. Donald Cotter, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640.
- [107] a) J.C. Stevens, F.J. Timmers, G.W. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical), EP 0416815A2, **1991**. b) J.A. Canich (Exxon Chemical Co.), EP 0420436 A1, **1991**.
- [108] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Beil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426. b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545-553. c) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mozzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- [109] Z. Jian, D. Cui, Z. Hou, X. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3022-3024.
- [110] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [111] K.A. Rufanov, A.R. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- [112] J. Sundermeyer, K.A. Rufanov, A.R. Petrov, M. Elfferding, M. Winkenstette, WO 2009068000, **2009**.
- [113] a) M. Elfferding, *Artikel in Arbeit*, **2011**. b) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [114] a) B. Neuwald, *Artikel in Arbeit*, **2011**. b) B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [115] a) F.G. Schröder, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**. b) F.G. Schröder, *laufende Dissertation*, Marburg.
- [116] a) A.R. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199. b) N.K. Hangaly, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, M. Elfferding, *Artikel in Arbeit*, **2011**. c) N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**. d) N.K. Hangaly, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg.
- [117] L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- [118] C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, *25*, 4927-4930.
- [119] P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 6793-6804.

-
- [120] S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27, 3232-3239.
- [121] T.K. Panda, C.G. Hrib, P.G. Jones, J. Jenter, P.W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270-4279.
- [122] V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D.A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678-691.
- [123] P.N. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl. EP 416815 A2*, **1991**.
- [124] J. Cano, K. Kunz, *J. Organometal. Chem.* **2007**, 692, 4411-4423.
- [125] H. Schumann, F. Erbstein, H. Hemling, *Zeitschrift für Kristallographie* **1997**, 212, 319-320.
- [126] a) K. Beckerle, K.C. Hultsch, J. Okuda, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1702-1707. b) K.C. Hultsch, J. Okuda, *Macromol. Rapid. Commun* **1997**, 18, 809-815.
- [127] H. Shen, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2008**, 27, 5309-5316.
- [128] L. Resconi, I. Camurati, C. Grandini, M. Rinaldi, N. Mascellani, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 5-26.
- [129] E. Kirillov, L. Toupet, C.W. Lehmann, A. Razavi, J-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, 22, 4467-4479.
- [130] B. Rhodes, J.C.W. Chien, J.S. Wood, A. Chandrasekaran, M.D. Rausch, *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, 16, 323-330.
- [131] a) C. Grandini, I. Camurati, S. Guidotti, N. Mascellani, L. Resconi, I.E. Nifantev, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics* **2004**, 23, 344-360. b) H.G. Alt, A. Reb, W. Milius, A. Weis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 169-360. c) A.N. Ryabov, A.Z. Voskoboynikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4213-4221.
- [132] S.J. Brown, X. Gao, D.G. Harrison, L. Koch, R.E.v.H. Spence, G.P.A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5445-5447.
- [133] A.J. Ashe III, X. Fang, J.W. Kampf, *Organometallics* **1999**, 18, 1363-1365.
- [134] S. Feng, J. Klosin, W.J. Kruper Jr., M.H. McAdon, D.R. Neithamer, P.N. Nickias, J.T. Patton, D.R. Wilson, K.A. Abboud, C.L. Stern, *Organometallics* **1999**, 18, 1159-1167.
- [135] a) N. Guo, L. Li, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6542-6543. b) H. Li, C.L. Stern, T.J. Marks, *Makromol.* **2005**, 38, 9015-9027.
- [136] a) M. Sudupe, J. Cano, P. Royo, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074-3083. b) J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M.E.G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, 24, 2424-2432. c) J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474.
- [137] a) J.-D. Lee, Y.-J. Lee, K.-C. Son, M. Cheong, J. Ko, S.O. Kang, *Organometallics* **2007**, 26, 3374-3384. b) M. Gao, Y. Tang, M. Xie, C. Qian, Z. Xie, *Organometallics* **2006**, 25, 2578-2584. c) Y.-J. Lee, J.-D. Lee, H.-J. Jeong, K.-C. Son, J. Ko, M. Cheong, S.O. Kang, *Organometallics* **2005**, 24, 3008-3019.
- [138] a) P. Burger, K. Hortmann, H.H. Brintzinger, *Macromol. Symp.* **1993**, 66, 127-140. b) J. Hung, R.M. Waymouth, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 3840-3851.
- [139] A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2001**, 20, 4869-4874.
- [140] a) D. van Leusen, D.J. Beetstra, B. Hessen, J.H. Teuben, *Organometallics* **2000**, 19, 4084-4089. b) A.K. Hughes, S.M.B. Marsh, J.A.K. Howard, P.S. Ford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 195-198.
- [141] K. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, 21, 1031-1041.
- [142] K. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6181-6182.
- [143] H. Satoshi, Y. Osamu, Y. Akihiro, (Tosoh Corp), JP 08198910 A, **1996**.
- [144] J. Schottek, G. Erker, K. Kunz (Basell Polypropylen GmbH), DE 10026786 A1, **2001**.
- [145] a) H. Braunschweig, M. Kraft, M. Homberger, F.M. Breitling, A.J.P. White, U. Englert, D.J. Williams, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, 17, 421. b) H. Braunschweig, M. Groß, M. Kraft, M.O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3282-3283.
- [146] H. Braunschweig, F.M. Breitling, C. Burschka, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 702-710.
- [147] a) F. Amor, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, 16, 4765-4767. b) F. Amor, A. Butt, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 5836-5849. c) G. Jimenez, E. Rodriguez, P. Gomez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, 20, 2459-2467. d) G. Jimenez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, 21, 2189-2195.
- [148] P. Doufou, K.A. Abboud, J.M. Boncella, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 213-219.

- [149] J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T.P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 55-67.
- [150] A.I. Licht, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 91-104.
- [151] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153-1162.
- [152] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, 17, 1055-1064.
- [153] L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14562-14563.
- [154] O. Tardif, Z. Hou, M. Nishiura, T. Koizumi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, 20, 4565-4573.
- [155] H. Wang, H.S. Chan, J. Okuda, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, 24, 3118-3124.
- [156] H. Shen, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2008**, 27, 5309-5316.
- [157] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245-248.
- [158] a) Y. Mu, W.E. Piers, M.-A. MacDonald, M.J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 2233-2238. b) E. Kirillov, L. Toupet, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, 22, 4467-4479.
- [159] K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 163-165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 227-230.
- [160] a) K.C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228-243. b) S. Arndt, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690-4700. c) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1184-1185.
- [161] Z. Hou, T. Koizumi, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, 20, 3323-3328.
- [162] J.T. Golden, D.N. Kazul'kin, B.L. Scott, A.Z. Voskoboynikov, C.J. Burns, *Organometallics* **2003**, 22, 3971.
- [163] B.D. Stubbart, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2003**, 22, 4836-4838.
- [164] P.T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **1999**, 18, 2944-2946.
- [165] a) S. Gómez-Ruiz, T. Höcher, S. Prashar, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2005**, 24, 2061-2064. b) R. Arteaga-Müller, J. Sánchez-Nieves, P. Royo, M.E.G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, 24, 1274-1279.
- [166] Y. Liang, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, K.H. Theopold, *Organometallics* **1996**, 15, 5284-5286.
- [167] W.A. Herrmann, W. Baratta, M.J.A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, C4-C6.
- [168] A.K. Hughes, A.J. Kingsley, *Dalton Trans.* **1997**, 4139-4143.
- [169] a) T.-F. Wang, C.-Y. Lai, C.-C. Hwu, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1997**, 16, 1218-1223. b) T.-F. Wang, C.-C. Hwu, C.-W. Tsai, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1998**, 17, 131-138.
- [170] H. Shen, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2009**, 2431-2445.
- [171] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 179-199.
- [172] R.J. Wiacek, C.L.B. MacDonald, J.M. Pietryga, J.D. Gordan, A. Voigt, A.H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7713-7714.
- [173] a) R.J. Wiacek, C.L.B. Macdonald, J.N. Jones, J.M. Pietryga, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 430-431. b) R.J. Wiacek, J.M. Pietryga, J.N. Jones, L.A. Lucille, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 2072-2073.
- [174] S. Tian, V.M. Arredondo, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1999**, 18, 2568-2570.
- [175] Y. Mu, W.E. Piers, M.-A. McDonald, M.J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 2233-2238.
- [176] J.-S. Pyu, T.J. Marks, F.E. McDonald, *Organic Letters* **2001**, 3, 3091-3094.
- [177] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Science of Synthesis* **2003**, 2, 849-942.
- [178] W.-Z. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2167-2179.
- [179] J.T. Patton, D.R. Neithamer (Dow Chemical), WO 9616095 A1, US 5464906, **1995**.
- [180] J. Soto, J.T. Patton (Dow Chemical), WO 9743294 A1, **1997**.
- [181] K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 485-488.
- [182] T.P. Spaniol, J. Okuda, M. Kitamura, T. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 194-199.

Inhalt

Kapitel I: Cyclopentadienyl-<i>N</i>-silylphosphazene und -<i>N</i>-silylguanidine	25
1 Einleitung	25
1.1 Phosphazene und Guanidine.....	25
1.1.1 Phosphazene: Darstellung, Struktur und Eigenschaften	25
1.1.2 Phosphoraniminato- und Iminophosphoran-Komplexe.....	27
1.1.3 Guanidine: Darstellung, Struktur und Eigenschaften	29
1.1.4 Guanidinato- und Guanidin-Komplexe.....	30
1.2 Konzept der neuen Liganden.....	33
2 Ergebnisse und Diskussion.....	34
2.1 Cyclopentadienyl- <i>N</i> -silylphosphazene und <i>N</i> -silylguanidine	34
2.2 Neuartige CpSiN=P- und CpSiN=C-Komplexe der Seltenerdmetalle	38
2.2.1 Versuche zur Darstellung von CpSiN=C-Alkyl-Komplexen	38
2.2.2 Darstellung von CpSiN=P-Alkyl-Komplexen.....	40
2.2.3 Darstellung von CpSiN=P-Aryl-Komplexen	43
2.3 Unerwartete Bildung von Methylaminomethylen-CpSiNP-Komplexen des Yttriums via CH-Aktivierung ..	47
2.3.1 Darstellung von $[\eta^5:\eta^1-(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2NMeCH_2)Y(o-C_6H_4CH_2NMe_2)]$	47
2.3.2 Darstellung von $[\eta^5:\eta^1-(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2NMeCH_2)Y(CH_2SiMe_3)(thf)]$	49
2.4 Darstellung neuer Präkursoren der Seltenerdmetalle.....	50
2.4.1 Versuche zur Darstellung neuer Solvato-Spezies der Seltenerdmetallchloride	50
2.4.2 Darstellung von $[YCl_3(OPtBu_3)_2]$ und $[YCl_3(OPtBu_3)_2(H_2O)]$	51
2.5 Versuche zur Darstellung von CpSiNP-CG-Komplexen des Chroms.....	54
2.5.1 Versuche zur Darstellung eines CpSiNP-CG-Benzyl-Komplexes des Chroms.....	54
2.5.2 Unerwartete oxidative Dimerisierung des CpSiNP-Liganden durch $[CrCl_3(thf)_3]$	56
2.6 Reaktivitätsstudien mit einem CpSiNP-Aryl-Komplex des Yttriums.....	58
3 Literatur	61

Kapitel I: Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene und -*N*-silylguanidine

1 Einleitung

1.1 Phosphazene und Guanidine

1.1.1 Phosphazene: Darstellung, Struktur und Eigenschaften

Man kennt lineare und zyklische Oligo- und Polyphosphazene oder aber Monophosphazene, die häufig auch als Iminophosphorane bezeichnet werden.^[1] Die charakteristische Repetiereinheit zyklischer und polymerer Phosphazene ist $[-N=PR_2-]_n$, wobei in Ringen meist drei oder vier und in Polymeren bis zu 15000 Einheiten verknüpft sind.^[2]

Erste Ergebnisse im Bereich dieser Substanzklasse gehen auf Arbeiten von LIEBIG und WÖHLER im Jahr 1834 zurück, die ein Gemisch aus Chlorophosphazenen, unter Anderem $(NPCl_2)_3$, aus der Reaktion von Ammoniak und Phosphorpentachlorid erhielten.^[3] Die Synthese konnte 1924 durch SCHENK und RÖMER methodisch verbessert werden.^[4] 1864 konnten GLADSTONE und HOLMES die genaue chemische Zusammensetzung belegen,^[5] für die 1895 STOKES eine zyklische Struktur vorschlug.^[6] Zyklische Phosphazene lassen sich durch Thermolyse und ringöffnende Polymerisation (ROP) in lineare, polymere Phosphazene überführen. Hiermit war der Grundstein zum Aufbau eines anorganischen Kautschukes gelegt. Zudem bestehen zahlreiche Möglichkeiten zur Modifikation durch die Einführung verschiedener organischer Reste *via* nukleophiler Substitution am Polymerrückgrat. Dadurch lassen sich die Eigenschaften dieser Klasse bis zu extremen Gegensätzen hervorragend einstellen.^[2]

Im Folgenden soll der Schwerpunkt auf monomere Iminophosphorane gelegt werden. Phosphazene des Typs $R_3P^+-N^--R'$ sind Derivate der ebenso ungesättigten Phosphor(V)-haltigen Phosphinoxide $R_3P^+-O^-$ und Alkylidenphosphorane $R_3P^+-C^+R'_2$.

Erste Arbeiten zu dieser Substanzklasse wurden an Beispielen stabiler *N*-arylsubstituierter Triphenylphosphinimine 1919 von STAUDINGER und MEYER veröffentlicht.^[7] Die von STAUDINGER entwickelte Synthese ausgehend von tertiären Phosphenen und Aziden unter Stickstoffabspaltung ist auch heute noch die prominente Route zu Iminophosphoranen. Sie lehnt sich an die Synthese von Phosphinmethylenen aus Phosphenen und aliphatischen Diazoverbindungen an. Allerdings gelang es zu der Anfangszeit auch unter starker Kühlung noch nicht, die primären Anlagerungsprodukte, die sogenannten Phosphazide des Typs $Ph_3N=N-N=PR$, zu isolieren.

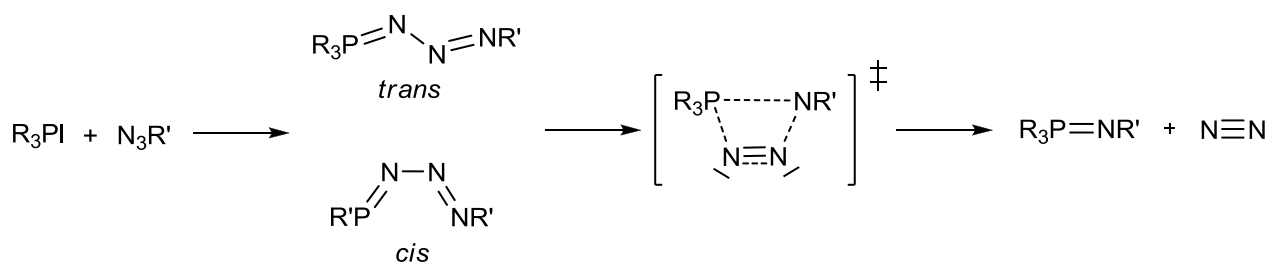


Abbildung 1: STAUDINGER-Reaktion zur Darstellung von Iminophosphoranen.

Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit genaueren Untersuchungen der STAUDINGER Reaktion und ihren Zwischenstufen. Die ersten Arbeiten um den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären wurden von RZEPA und GRÜTZMACHER unabhängig, aber zeitgleich durchgeführt.^[8,9] Sie zeigten, gestützt von intensiven DFT-Studien, dass das *cis*-Isomer des STAUDINGER-Addukts um 6-9 kcal/mol stabiler als das *trans*-Isomer ist, und der Mechanismus folgedessen über einen viergliedrigen Übergangszustand, wie in Abbildung 1 gezeigt, ablaufen muss. Die wichtigsten Ergebnisse wurden von BEBBINGTON und BOURISSOU zusammengefasst.^[10]

Eine durchaus etablierte Alternative zur Darstellung von Iminophosphoranen, die den Umgang mit oft explosiven Aziden vermeidet, liefert die KIRSANOV-Reaktion. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion zwischen Dihalogentriaryl-phosphoranen und primären Aminen, wobei mechanistisch zunächst eine nukleophile Substitution mit anschließender Deprotonierung stattfindet (Abbildung 2).^[11]

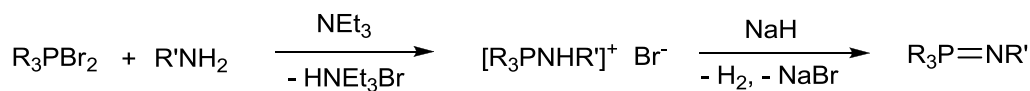


Abbildung 2: KIRSANOV-Reaktion zur Darstellung von Iminophosphoranen.

Auch wenn die Darstellung des ersten Iminophosphorans schon fast ein Jahrhundert zurückliegt, wurde erst 1970 intensiver begonnen die Chemie dieser Klasse zu ergründen.^[12,13]

Interessant ist diese Verbindungsklasse nicht nur für die Darstellung von Polyphosphazenen,^[14] sondern auch in organischen Synthesen wie z. B. der Aza-WITTIG-Reaktion zur Darstellung von Iminen.^[15]

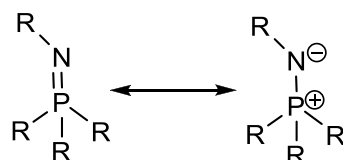
Die bereits zu Beginn gewählte Schreibweise der zwitterionischen P⁺-N⁻-Einfachbindung anstelle einer P=N-Doppelbindung mit einem hypervalenten Phosphor(V)-Atom lässt sich durch theoretische Rechnungen, sowie durch experimentelle NMR-spektroskopische wie auch kristallographische Daten belegen.^[16] Obwohl beide mesomere Grenzstrukturen verwendet werden können, ist der Doppelbindungscharakter aufgrund der Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation relativ klein.^[17] Aufgrund der hohen Elektronendichte am Stickstoffatom sollten Iminophosphorane in der Koordinationschemie von elektronenarmen Metallen eine wichtige Rolle als Liganden mit hoher Donorfähigkeit spielen können.

1.1.2 Phosphoraniminato- und Iminophosphoran-Komplexe

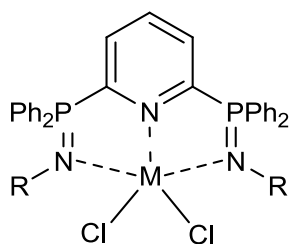
Phosphoraniminato-Komplexe sind Verbindungen mit dem anionischen Ligandensystem $[\text{NPR}_3]^-$, das isoelektronisch zu Oxophosphoranen OPR_3 und isolobal zu Cyclopentadienylliganden $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5]^-$ ist.^[18] Während Iminophosphorane allgemein thermisch sehr stabil sind und deshalb den Zugang zu inerten Kunststoffmaterialien mit stabilen P-N-Bindungen liefern, lassen sich silylierte Iminophosphorane leicht in Reaktionen mit Hauptgruppen-^[19] oder Übergangsmetallen^[20] unter Spaltung der Si-N-Bindung oder durch Salzeliminierungsreaktionen^[21,22] zu Phosphoraniminato-Komplexen umsetzen. Es zeigte sich, dass sich die anionischen Donoren $[\text{NPR}_3]^-$ als alternative Liganden für das Cyclopentadienylfragment gerade auch in Olefin-Polymerisationskatalysatoren des Titans^[23] eignen und so zu der Entwicklung der sogenannten Non-Metallocen-Katalysatoren in der Ethylenpolymerisation^[24,25] beigetragen haben. Zusätzlich wurden ähnliche Polymerisationsaktivitäten bei Bis-phosphoraniminato-Komplexen beobachtet.^[26] Während Gruppe-4-Derivate von Iminophosphoranen schon sehr lange bekannt sind, wurden die ersten Vertreter der dreiwertigen Seltenerdmetalle erst 1998 von DEHNICKE dargestellt.^[27,28] Eine Synthese ausgehend von unreaktiven, schwerlöslichen SE-Halogenid-Verbindungen mit *N*-Silyl-Iminophosphoranen ist dabei allerdings nicht denkbar. Als Alternative hat sich die Salzeliminierung bei der Umsetzung von SE-Halogeniden mit Alkalisalzen der Iminophosphorane bewährt. Die Produkte besitzen meist jedoch einen verbrückenden Phosphoraniminato-Liganden mit einer verlängerten SE- N_{imino} -Bindung^[29] oder liegen in Form eines *Metallat*-Komplexes vor.^[30,31] Anwendung finden z.B. Samarium-Phosphoraniminato-Komplexe in der ROP von ϵ -Caprolacton.^[32] *P*-*tert*-Butyl-substituierte Iminophosphorane lassen sich aufgrund der Gefahr der *iso*-Buten-Eliminierung nicht als Alkalisalze einführen, aus diesem Grund wurde hier die alternative Route der Amineliminierung gewählt.^[22] Eine ganz neue Methode zur Darstellung von Phosphoraniminato-Komplexen aus den metallischen Seltenerdmetalle Yttrium und Samarium gelang DEHNICKE durch die oxidative Addition von INPPH_3 unter Bildung von Seltenerdmetall(III)-Phosphoraniminato-Spezies.^[29,30]

Auffällig ist, dass unter den Phosphoraniminato-Komplexen und den Guanidinato-Komplexen (Kapitel 1.1.4) relativ wenige Exemplare der Seltenerdmetalle vertreten sind. Verwunderlich ist diese Tatsache jedoch nicht, da es keine stabilen SE-N- π -Bindungen gibt. Erstens sind die Energien der SE-f-Orbitale und der N-p-Orbitale zu unterschiedlich und zweitens passen die Symmetrie und die Ausdehnung der p- und f-Orbitale nicht zueinander. Dies resultiert in einer zwitterionischen, stark polaren SE-N-Bindung. Näheres dazu findet man in einem Übersichtsartikel von GIESBRECHT und GORDON.^[33]

Im Vergleich zu anionischen $[\text{NPR}_3]^-$ -Liganden in Iminato-Komplexen der d-Metalle ist nur wenig über die Anwendung *neutraler* Iminophosphoran-Ligandfunktionen $[\text{R-N}=\text{PR}_3]$ als *N*-Donoren in der Olefin-Polymerisationskatalyse bekannt (Abbildung 3).

Abbildung 3: Mesomere Grenzstrukturen *neutraler Iminophosphoran-N-Donor-Liganden*.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden bereits tripodale Bis-iminophosphoran-Liganden in Eisen- und Kobalt-Komplexen in der Ethenpolymerisation eingesetzt (Abbildung 4).^[34]

Abbildung 4: Tripodale Bis-iminophosphoran-Liganden in Übergangmetallkomplexen von SUNDERMEYER
M = Fe, Co.^[34]

Des Weiteren wurden Iminophosphoran-Komplexe des Nickels in der Olefinpolymerisation verwendet.^[35]

Der Einstieg in die Seltenerdmetallchemie liegt jedoch erst ca. 10 Jahre zurück.^[38] Einzählige neutrale Iminophosphorane wurden nach bestem Wissen des Autors bisher nicht als *N*-Donatoren in Seltenerdmetallkomplexen beschrieben. Auch hier greift man zu chelatartigen mono-(oder di-)anionischen Iminophosphoran-Liganden, die mindestens eine zusätzliche neutrale Iminophosphoran-Funktion zur Koordination aufweisen. Sehr prominent sind die seit 1999 entwickelten „Pincer“-Liganden, die in Komplexen des **Typs A** dianionisch $\{C(R_2P=NR)_2\}^{2-}$ und in Komplexen des **Typ B** monoanionisch $\{CH(R_2P=NR)_2\}^-$ vorliegen (Abbildung 5).

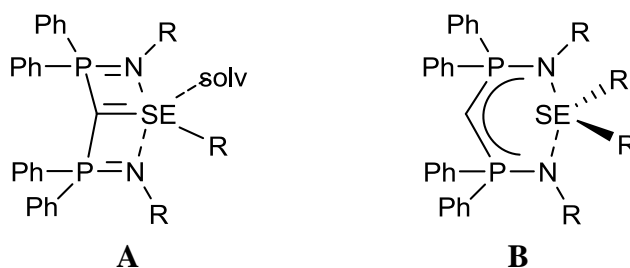


Abbildung 5: „Pincer“-Carben-Komplexe mit Iminophosphoran-Einheit.

Die monoanionische Spezies des Typs **B** wurde als Ligand in der Hauptgruppen- und in der Übergangsmetallchemie eingesetzt,^[36,37] während der dianionische Ligand Berichten von CAVELL zufolge carbenähnliche Komplexe mit einer Serie von Übergangsmetallen und dem ersten Lanthanoid, dem Samarium, bildet.^[38] Die Synthese dieser „Pincer“-Carben-Komplexe ließ sich relativ einfach durch Deprotonierung des Methylenrückgrats des Bis-(iminophosphorano)-methan-Liganden durch geeignete Metallpräkursoren (Gruppe 4-Alkyle oder -Amide)^[39] oder durch Lithiierung des Liganden und anschließende Salzeliminierung mit Metallhalogeniden realisieren.^[40] 2004 veröffentlichte ROESKY die erste Serie an SE-Halogenid-Komplexen mit monoanionischen $\{CH(R_2P=NR)_2\}^-$ -Liganden des Typs **B**.^[41,42]

Kurz darauf griffen die Gruppen von LE FLOCH^[43] und LIDDLE^[44] das Ligandensystem erneut auf, erweiterten die SE-Reihe in Form von Typ **A**- und Typ **B**-Komplexen mit unterschiedlichen Coliganden und testeten ihre Anwendung in der Polymerisation von Dilactid.^[45] Aluminium-Komplexe dieses Typs zeigen zudem Aktivität in der Ethenpolymerisation.^[46]

Zuletzt seien noch neue monoanionische Cyclopentadienyl-phosphazen-Liganden (*CpPN*) der eigenen Arbeitsgruppe^[47] und ihre Komplexe mit Metallen der Gruppen 4 und der Seltenerdmetalle erwähnt (Abbildung 6).^[48,49,50] Näheres dazu findet sich in der allgemeinen Einleitung dieser Arbeit.

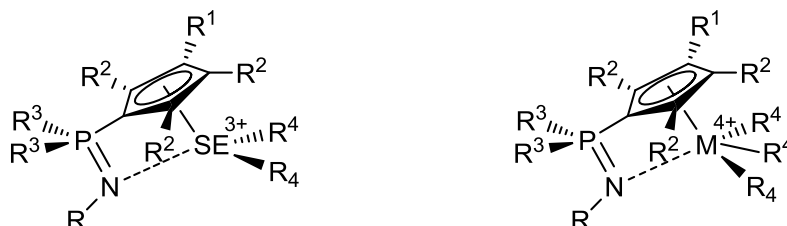


Abbildung 6: Monoanionische *CpPN*-Komplexe der 4. Gruppe und der Seltenerdmetallen.

1.1.3 Guanidine: Darstellung, Struktur und Eigenschaften

Guanidine des Typs $(R_2N)_2C=N-R$, die auch als Iminoharnstoffe bezeichnet werden, zählen zu den stärksten organischen neutralen Basen. In Guanidinderivaten ist die positive Ladung des C_{imino} -Atoms in der zwitterionische Grenzstruktur $(R_2N)_2C^+-N^--R$ durch den +M-Effekt der in α -Position sitzenden Stickstoffatome stabilisiert. Aus diesem Grund besitzt schon das unsubstituierte Stammguanidin $(H_2N)_2C=NH$ einen pK_s -Wert von 13.6 und bildet mit Säuren Guanidinium-Salze.^[51] Guanidine spielen aufgrund dieser herausragenden Eigenschaft eine wichtige Rolle in biologischen Prozessen, und liefern das Grundgerüst in vielen natürlichen wie auch synthetischen Produkten wie z.B. in der Aminosäure Arginin, Kreatin (Muskel-Energie-Intermediat), Guanin (Nukleinbase von DNA und RNA), Streptomycin (Antibiotikum) und vielen anderen Biomolekülen.^[52,53] Erstmals wurde Guanidin 1861 bei dem oxidativen Abbau von Guanin isoliert.^[54] Obwohl zwischenzeitlich eine ganze Serie an verschieden alkylierten Guanidin-Derivaten synthetisiert und charakterisiert wurde,^[55,56] erreichte man überraschenderweise eine kristallstrukturelle Aufklärung des Stammkörpers $HN=C(NH_2)_2$ erst 2009, genau genommen 148 Jahre (!) später.^[57] Die Bindungslänge zwischen dem zentralen C-Atom und dem Stickstoffatom der Imino-Gruppe liegt als kürzeste C-N-Bindung in diesem Molekül bei 1.30 Å. Zudem wurden in theoretischen Rechnungen Unterschiede in den C-N-Bindungslängen zur Imin-Bindungslänge um 0.12 Å postuliert.^[58] Aus der Kristallstruktur geht jedoch eindeutig eine kleinere Längendifferenz (nur ca. 0.07 Å) hervor, was die Aussage, dass es sich in diesem System um eine Art Y-Aromatizität^[59] handelt, bekräftigt.

Guanidine werden durch Reaktionen von Ammoniak oder Aminen mit Cyanamiden,^[60] Carbodiimiden,^[61] Chloroformamiden^[62] oder Dichloro-*iso*-cyaniden dargestellt.^[63]

Eine Vielzahl an unterschiedlich substituierten Guanidinen wurde über die Darstellung von VILZMEIER-Salzen mittels stark toxischer Phosgenlösungen zugänglich (Abbildung 7).^[56]

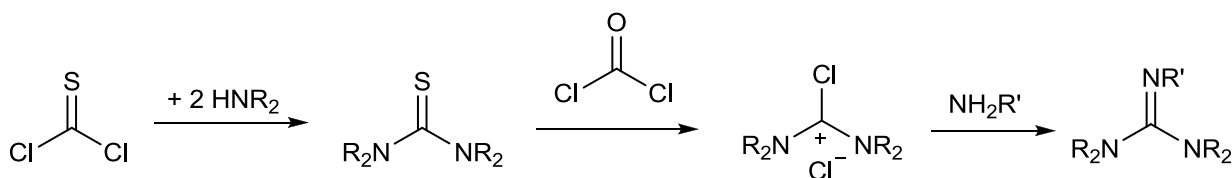


Abbildung 7: Darstellung von Guanidinen über VILZMEIER-Salze.

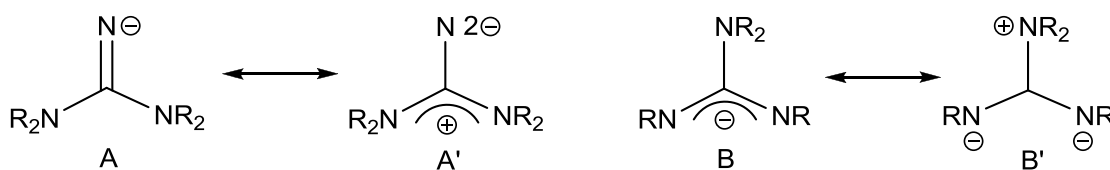
Eine mildere Alternative ist die S-Oxidation von Thioharnstoffen mit anschließender Substitution der aktivierten Schwefelgruppe durch Amine.^[64]

1.1.4 Guanidinato- und Guanidin-Komplexe

Neutrale Guanidine $[(R_2N)_2C^+-NR]$, monoanionische Guanidinate $[(RN)_2CNR_2]^-$ und dianionische Guanidinate $[(RN)_2CNR]^{2-}$ sind in der Lage, eine Vielzahl an Koordinationsmodi auszubilden und ein daraus resultierendes, breites Angebot an Donoreigenschaften lässt diese Ligandenklasse die Koordinationschemie von Metallionen aller Bereiche des Periodensystemes abdecken.^[65]

Auf ausgewählte Arbeiten auf dem Gebiet der Guanidinato-ÜM-Komplexe mit *monoanionischen* Liganden (Abbildung 8) sei verwiesen,^[66] und auf eine Erläuterung von dianionischen Guanidinen $[(RN)_2C=NR]^{2-}$ soll vollständig verzichtet werden. Zudem sind die Koordinationsmodi des monoanionischen Guanidinato-Chelatliganden vom Typ **B** (Abbildung 8, rechts),^[67] die von einer einfachen N-Koordination über das Stickstoffatom der Imino-Einheit abweichen, für diese Arbeit nicht relevant, obwohl diese weitaus verbreiteter sind als Typ **A**.

Betont werden sollte noch, dass Guanidinato-Komplexe der Seltenerdmetalle bisher sehr selten in der Literatur präsentiert wurden. In einem der wenigen Beispiele lassen sich *via* Salzeliminierung Komplexe des Typs $[SE\{\eta^2-(NCy)_2CN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_2Li(Et_2O)_2]$ mit Guanidinato-Liganden des Typs **B** generieren.^[68]

Abbildung 8: Mesomere Grenzstrukturen für zwei Arten von *monoanionischen* Guanidinato-Liganden A und B.

Eine weitere Gruppe, die in die Klasse der Guanidinate fällt und hier Erwähnung finden sollte, ist die der Imidazol-2-iminato-Komplexe. Diese wurden aufgrund der Idee entwickelt, dass in vielen Fällen der Austausch eines Phosphan-Liganden durch einen *N*-heterozyklischen Carbenliganden stabile Übergangsmetallkomplexe mit verbesserter katalytischer Aktivität lieferte. Dementsprechend wurde die Substitution von Phosphanen in der STAUDINGER-Reaktion durch Carbene des Imidazolin-2-ylidene-Typs durchgeführt, um zu Imidazol-2-iminen zu gelangen (Abbildung 9). Diese sollten wieder aufgrund der perfekten Stabilisierung

der positiven Ladung im Imidazol-Ring ein extrem basisches Stickstoffatom in der Iminfunktion generieren.

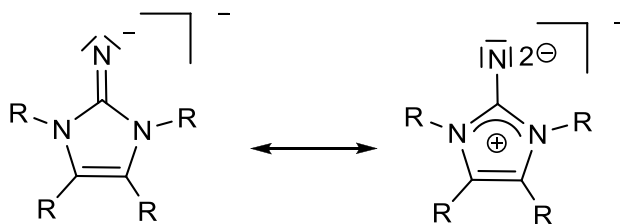


Abbildung 9: Mesomere Grenzstrukturen anionischer Imidazolin-2-iminato⁽¹⁻⁾-*N*-Donor-Liganden.

Nur sehr wenige Gruppen beschäftigten sich mit der Komplexierung dieser Ligandenklasse an Übergangsmetalle.^[69,70] Es lässt sich jedoch anhand einiger Beispiele feststellen, dass die Bindungsverhältnisse der Imidazol-2-iminato-Liganden stark denen der Phosphoraniminato-Liganden ähneln. Man kann von einer nahezu linearen C-N-M-Bindung sprechen (über 170°).^[70] Analog den Phosphoraniminato-Komplexen weisen auch Titan-Imidazol-2-iminato-Komplexe zudem eine katalytische Aktivität in der Polymerisation von Ethen, Propen und in der Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen auf.^[71] Des Weiteren wurden Alkylidin-Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit Imidazol-2-Iminato-Coliganden dargestellt, die eine hohe katalytische Aktivität in der Alkin-Metathese, analog dem SCHROCK-Katalysator für die Alken-Metathese, aufweisen.^[72] Auffällig ist, dass weder bei den Guanidinato- noch bei den Imidazol-2-iminato-Komplexen viele Exemplare der Seltenerdmetalle vertreten sind. Verwunderlich ist diese Tatsache nicht, da bis heute in den meisten Publikationen über SE-Imino-Komplexe mit einer wirklichen Doppelbindung nur spekuliert wird. Die Isolierung einer solchen Bindung lässt sich schwierig realisieren, da es eine Diskrepanz in den Energien der SE- und der Stickstoff-Orbitale gibt (siehe Kapitel 1.1.2).^[33] Erst 2008 konnte der Beweis einer kurzlebigen Sc=NR-Spezies ($d(\text{Sc}-\text{N}_{\text{imido}}) = 1.937 \text{ \AA}$), die jedoch direkt einer C-H-Aktivierung mit dem Lösungsmittel oder einer Dimerbildung mit verbrückender Imidofunktion unterliegt, präsentiert werden.^[73] Daraufhin folgten die ersten Arbeiten mit Imidazolin-2-iminato-Komplexen der Seltenerdmetalle von TAMM mit sehr kurzen M=N-Bindungslängen (z.B. $d(\text{Sc}-\text{N}_{\text{imido}}) = 1.963 \text{ \AA}$) und deren Anwendung in der Hydroaminierung und Hydrosilylierung.^[74,75,76] Vor Kurzem wurde mit einer Sc-N_{imido}-Bindungslänge von 1.881 Å die kürzeste Sc-N_{imido}-Bindung, die es je in Imido-Komplexen der Seltenerdmetalle gab, kristallographisch charakterisiert und durch DFT-Studien gestützt.^[77] Schwerpunkt soll nun auf die erst in den letzten 20 Jahren langsam entwickelten Guanidin-Komplexe mit einer *neutralen* [(R₂N)₂C⁺-N⁻R]-Einheit gelegt werden.

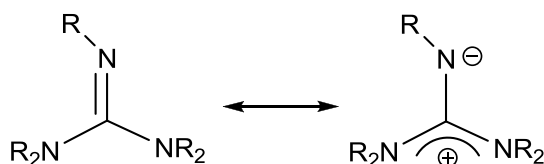


Abbildung 10: Mesomere Grenzstrukturen *neutraler* Guanidin-*N*-Donor-Liganden.

Erste Arbeiten von RATILLA und KOSTIC zeigten bei neutralem pH-Wert die Koordination von Metallkationen durch *neutrale* Arginin-Guanidingruppen.^[78] Weitere Guanidine des Typs HN=C(NRR'₂)₂ als *neutrale* Komplexligenanden sind der Literatur beschrieben worden, wobei es sich um eine überschaubare Anzahl an Arbeiten handelt.^[79] All diese Beispiele zeigen, dass

ein *neutraler* Guanidin-Ligand nur mit dem Imin-Stickstoffatom als Donor an ein Metall koordiniert.

Eine neue Tür in der Guanidin-Chemie öffnete sich mit der Darstellung der Klasse superbasischer, mehrzähliger *N*-Donoren vom Peralkylguanidin-Typ erstmals in Verbindungen des Palladiums,^[80] des Zinks (siehe Abbildung 11) und des Mangans.^[81]

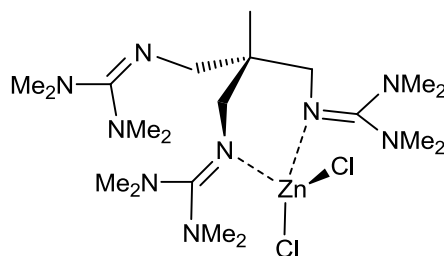


Abbildung 11: Zinkdichlorid-Komplex mit *neutralem* peralkyliertem, tripodalem Guanidinliganden von SUNDERMEYER.^[81]

Es folgten Arbeiten mit *neutralen* mehrzähligen Imidazolin-2-imin-Liganden von TAMM in denen ein 16-Elektronen Ruthenium(II)-Halbsandwich-Komplex^[82] und mehrere 16-Elektronen Cycloheptatrienyl-Molybdän(0)-Komplexe dargestellt wurden.^[83] Die Reihe wurde erweitert um Kupfer(I)-Komplexe mit Anwendung in der Sauerstoff-Aktivierung,^[84,85] Zink-Komplexe mit Anwendung in der ROP von Lactid^[86] und Ruthenium, Palladium und Nickelkomplexe mit Anwendung in der katalytischen Transferhydrierung.^[87]

Erst 2008 wurde über die Komplexierung dieser *neutralen* Systeme wie auch schon die der anionischen Guanidinato-Liganden (im Speziellen Imidazolin-2-iminato-Liganden) an Seltenerdmetalle von der Arbeitsgruppe TAMM berichtet.^[88,89]

2008 wurden neue cyclopentadienylbasierte Ligandsysteme, die eine Guanidineinheit als zweite chelatisierende Funktion enthalten in der eigenen Arbeitsgruppe im Rahmen dieser Dissertation und der vorangegangenen Diplomarbeit entwickelt. Parallel hierzu liefen Arbeiten in der Gruppe von TAMM zur Synthese von zu *CpSiN-Constrained-Geometry*-Komplexen der Gruppe 4 isolobalen *CpSiN*-Imidazolin-2-iminato-Komplexen der Gruppe 3 (Abbildung 12). In *CG*-Komplexen der Seltenerd- und Erdalkali-Metalle konnten die neuen Systeme ihre Aktivität in Hydroaminierungsreaktionen unter Beweis stellen.^[90] Es wurden zudem Verbindungen des Chrms *via* Salzeliminierungsreaktionen dargestellt und in der Ethenpolymerisation getestet.^[91]

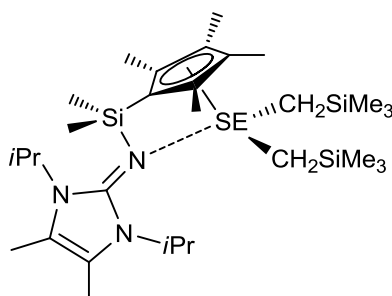


Abbildung 12: Erste *CpSiCN2*-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle (SE = Sc, Y, Lu).^[90]

1.2 Konzept der neuen Liganden

Wohl etablierte *Non-Metallocen*-Katalysatoren für die Anwendung in der Olefinpolymerisation sind die in der allgemeinen Einleitung eingeführten *Constrained-Geometry*-Katalysatoren. Die klassischen Systeme, die auch Namensgeber dieser Klasse sind, tragen charakteristischerweise einen dianionischen Cyclopentadienylsilylamid-Chelatliganden des Typs **A** $CpSiN^{2-}$.^[92,93,94,95] In vorangegangenen Arbeiten von SUNDERMEYER und Mitarbeitern wurden zu **A** isoelektronische Cyclopentadienyl-phosphazen-Liganden vom Typ **B** $CpPN^{[47]}$ und ihre Komplexe mit Metallen der Gruppen 3-6 und der Lanthanoide entwickelt.^[48,49,50] In Letzteren ist die Phosphazen-Einheit direkt über das Phosphoratom an den C5-Ring gebunden, und somit Bestandteil der strukturell belegten Chelateinheit. Ein Hybrid aus Typ **A** und **B** ist der Typ **C**, $CpSiNP^+$, in dem die Phosphazeneinheit exozyklisch zu dem als Ziel anvisierten C5-Si-N-Chelatring steht. Verwandt mit den beschriebenen Liganden vom Typ **C** sind Verbindungen mit Liganden vom Typ **D**, deren N-Atome ebenfalls Bestandteil eines extrem basischen, zwitterionisch aufgebauten Neutralliganden mit Guanidineinheit sind. Zeitgleich zu den Arbeiten dieser Dissertation wurden Liganden vom Typ **E** (Kapitel 1.1.4, Abbildung 12) mit einem Cyclopentadienyl-silyl-Imidazolin-2-imin-Liganden publiziert.^[90,91]

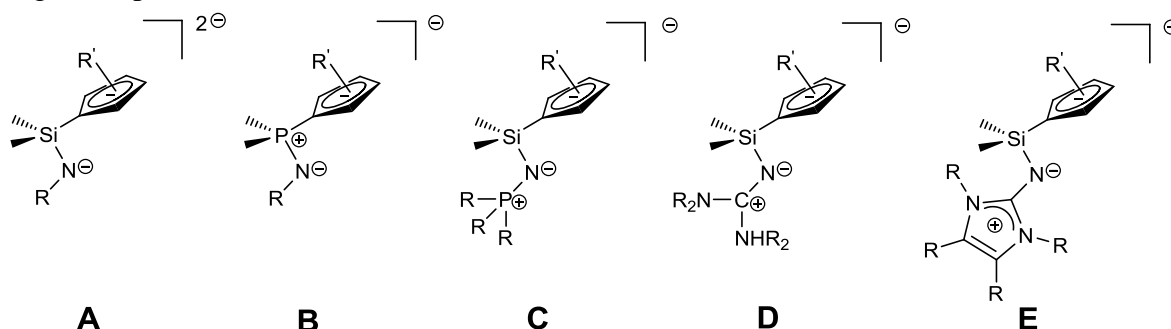


Abbildung 13: Bisher in der Literatur bekannte Struktur motive für Liganden, die zur Synthese von *Constrained-Geometry*-Komplexe eingesetzt werden (**A**, **B**, **E**) und die neue Ligandenklassen **C** $CpSiN=P$ und **D** $CpSiN=C$.

In dieser Arbeit sollte eruiert werden, ob den dianionischen $CpSiN$ -Liganden des Typs **A** bzw. monoanionischen $CpPN$ -Liganden **B** mit innerzyklischer $P=N$ -Chelateinheit neuartige monoanionische Liganden mit exozyklischer Phosphazen-Donorfunktion **C** oder Guanidineinheit **D** an die Seite gestellt und erschlossen werden können. Chelatkomplexe der Liganden **C** und **D** mit trivalenten Metallen der Gruppe 3 sind isoelektronisch zu Komplexen des Liganden **A** mit Metallen der Gruppe 4 bzw. isolobal zu Komplexen der trivalenten Seltenerdmetalle mit Liganden **B**. Wegen der Bedeutung insbesondere der elementorganischen Ligandfunktionen vom Typ **A** sollten daher neuartige monoanionische Ligandsysteme des Typs **C** und des Typs **D** aufgebaut werden und in Amin-, Alkan-, Aren- oder Salzeliminierungsreaktionen zu *Constrained-Geometry*-Komplexen umgesetzt werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene und *N*-silylguanidine

In der eigenen Diplomarbeit^[96] konnte gezeigt werden, dass sich $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ mit zwei Äquivalenten Iminophosphoran oder Tetramethylguanidin zu neuartigen *CpSiN*-Verbindungen mit superbasischer *N*-Donorfunktion umsetzen lässt, die potentielle Kandidaten für *Constrained-Geometry*-Komplexe darstellen. In einer konvergenten mehrstufigen Synthesestrategie wurden drei noch nicht in der Literatur beschriebene monoanionische Ligandsysteme mit $\text{R} = \text{tBu}$ (**L1-H**), $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (**L2-H**), $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**L3-H**) aufgebaut. In Abbildung 14 ist ein allgemeines Syntheschema gezeigt.^[96]

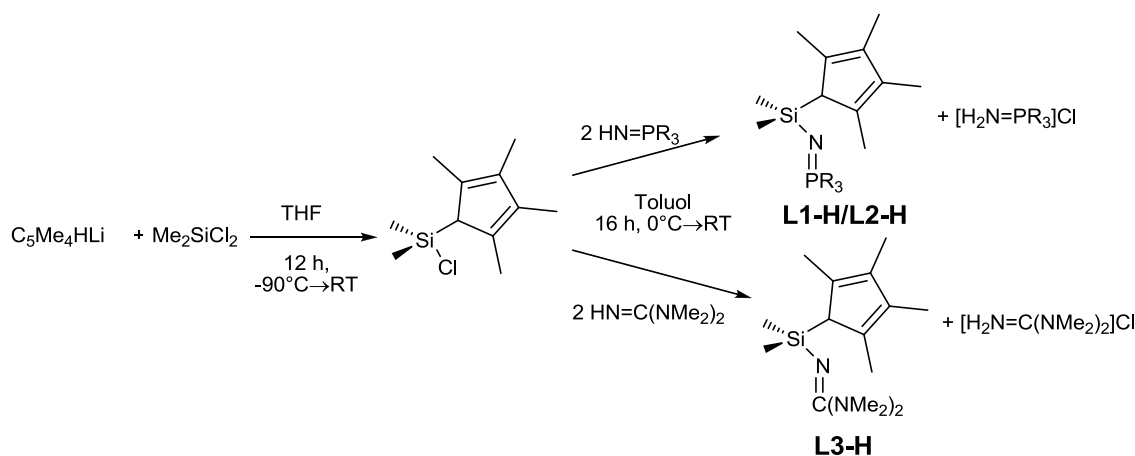


Abbildung 14: Syntheseroute zu neuartigen *CpSiN=P*- und *CpSiP=C*-Liganden ($\text{R} = \text{tBu}$ (**L1-H**), NMe_2 (**L2-H**)).

Bei RT liegen Verbindungen **L2-H** und **L3-H** als Flüssigkeiten vor, während Ligand **L1-H** ein Feststoff ist. Ligand **L1-H** konnte zusätzlich durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.^[96] Die Umsetzung von Ligand **L3-H** mit Trimethylaluminium lieferte im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit lediglich ein strukturanalytisch charakterisiertes Säure-Base-Addukt, in dem der Stickstoff des Guanidinrests des neutralen Liganden an die Lewis-Säure koordiniert. Umsetzungen von **L1-H** mit Alkylen und Amiden der Gruppe 4 führte bei RT zu keinerlei Reaktion.^[96] Die offenbar geringe CH-Azidität dieser Liganden steht im krassen Gegensatz zu dem protischen Charakter der in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelten Cyclopentadienyl-phosphazen-Liganden (Kapitel 1.2 Typ **B**) mit innerzyklischer Phosphazen-Einheit.

Aus diesem Grund sollte diese neue Ligandenklasse um einige Derivate erweitert werden, die sowohl elektronische wie auch sterische Eigenschaften besitzen, die eine höhere kinetische Azidität der Liganden bewirken. Durch Variation des Cp-Fragmentes lässt sich ein entscheidender Einfluss auf diese Eigenschaften ausüben. Eine Substitution des Cp-Ringes durch lediglich einen *t*Bu-Substituenten im Gegensatz zu vier Methylgruppen erhöht nicht nur die CH-Azidität des Cyclopentadiens, sondern führt auch eine planare Chiralität in die resultierenden Komplexe ein. Durch die Umsetzung von frisch gecracktem Cyclopentadien mit Aceton in Anwesenheit eines sekundärenamins, ließ sich in guten Ausbeuten 6,6-

Dimethylfulven darstellen.^[97] Die direkte Carbolithiierung mit MeLi lieferte das benötigte Lithiumsalz des Cp-Derivates (Abbildung 15).^[98]

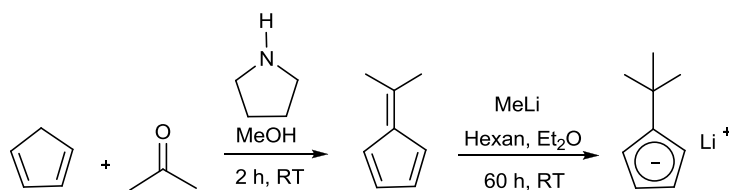


Abbildung 15: Darstellung von $(C_5H_4tBu)Li$.

Dieser Baustein lässt sich nach einer Literatursynthese von SCHUMANN mit Me_2SiCl_2 zu $C_5H_4tBuSiMe_2Cl$ umsetzen.^[99] Die Umsetzung des Silans mit zwei Äquivalenten des kommerziell erhältlichen Tris-(dimethylamino)-iminophosphorans bzw. nach Literaturvorschriften dargestellten Tri-(*tert*butyl)-iminophosphorans^[100] erfolgte in Toluol oder Hexan und führte in hervorragender Ausbeute zu den phosphazenylfunktionalisierten Silylcyclopentadienen. Das entsprechende Guanidin-Derivat wurde auf analogem Wege unter Einsatz des kommerziell erhältlichen Tetramethylguanidins erhalten (Abbildung 16).

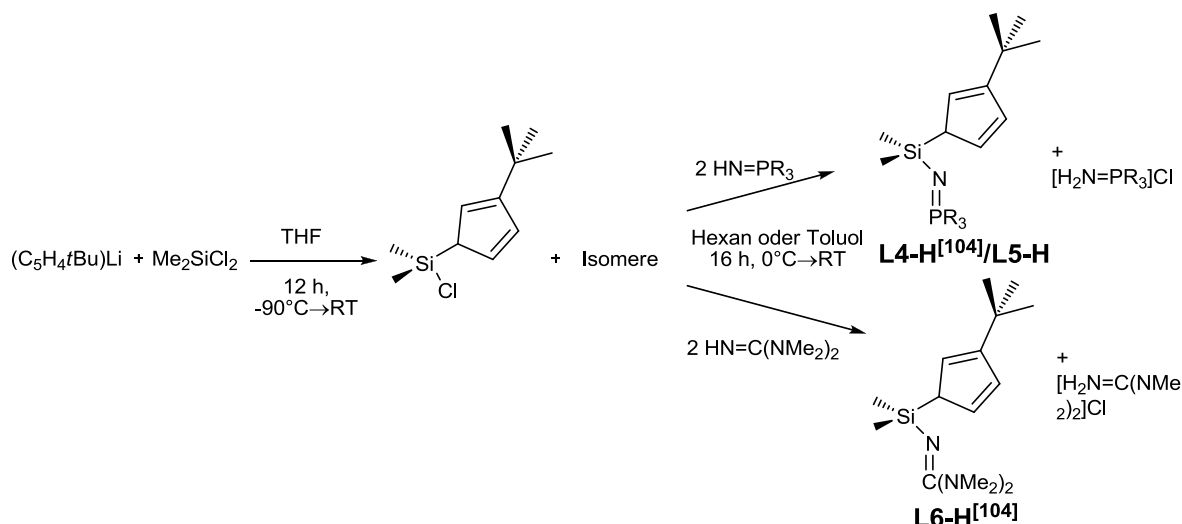


Abbildung 16: Syntheseroute zu neuartigen $CpSiN=P$ und $CpSiN=C$ -Liganden mit $R = tBu$ (**L4-H**), NMe_2 (**L5-H**).

Die dreistufige Synthese von Tri-(*tert*butyl)-iminophosphoran beinhaltet die Umsetzung von PCl_3 mit $tBuMgCl$ in Gegenwart von $CuI/LiBr$ zum $PtBu_3$.^[101] Dieses wurde in einer LEWIS-Säure-katalysierten STAUDINGER-Reaktion lösungsmittelfrei 7 h bei $170^\circ C$ mit Azidotrimethylsilan zum $Me_3SiNPtBu_3$ umgesetzt.^[102] In der letzten Stufe wurde die Trimethylsilyl-Gruppe durch Zugabe katalytischer Mengen konzentrierter H_2SO_4 in MeOH abgespalten.^[103] Die Reinigung erfolgte durch Sublimation.

Im Rahmen der Masterarbeit von T. STENNETT konnten die neuartigen Liganden **L4-H** und **L6-H** erstmalig dargestellt und spektroskopisch charakterisiert werden.^[104] Durch die Verwendung weiterer analytischer Methoden zur Charakterisierung von **L4-H** und **L6-H** und der Synthese des neuen Liganden **L5-H** konnte die vorangegangene Arbeit vervollständigt werden. Die Verbindungen **L5-H** und **L6-H** wurden nahezu quantitativ in Form von zitronengelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeiten erhalten, welche

^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Der Ligand **L4-H** liegt bei Raumtemperatur als schwachgelber Feststoff vor und wurde zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Abbildung 17 zeigt die Molekülstruktur von **L4-H**, und in Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Verbindung **L4-H** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Der Bindungsabstand P1-N1 beträgt 1.540(1) Å und ist somit erwartungsgemäß vergleichbar mit der P-N-Bindungslänge in anderen *N*-Silyliminophosphoranen wie $\text{Me}_3\text{SiNPtBu}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Ph})$ (1.531(2) Å)^[105] oder 1,3-($\text{Me}_3\text{SiNPtBu}_2\text{CH}_2$)₂-C₆H₄ (1.538(2) Å bzw. 1.531(2) Å).^[106] Der P-N-Abstand im *CpSiN=P*-Liganden **L1-H** ist mit 1.541(1) Å nahezu identisch.^[96] Der Wert für die N1-Si1-Bindungslänge beträgt 1.658(1) Å. Da übliche Bindungslängen für reine Si-N-Einfachbindung bei etwa 1.8 Å liegen, kann davon ausgegangen werden, dass sowohl bei **L1-H** (1.652(14) Å) als auch bei dem neuen Ligand **L4-H** die Si-N-Bindung durch negativ-hyperkonjugative Wechselwirkung ähnlich der P-N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter besitzt.^[107] Ähnliche N-Si-Bindungslängen werden in den oben erwähnten Referenzverbindungen gefunden.

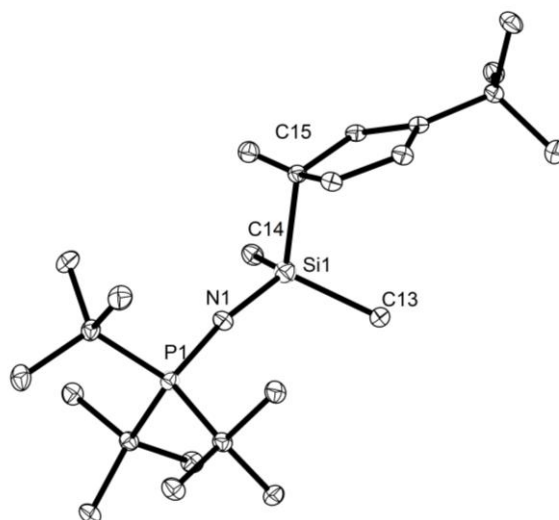


Abbildung 17: Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuSiMeNPtBu}_3$ (**L4-H**).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° von $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (**L4-H**).

Abstände / Å		Winkel / °	
C1-Si1	1.928(2)	P1-N1-Si1	166.7(1)
C10-Si1	1.870(2)	N1-Si1-C1	109.7(1)
C11-Si1	1.875(2)	P1-N1-Si1-C1	178.1(4)
N1-Si1	1.658(1)	N1-Si1-C11	111.6(1)
N1-P1	1.540(1)	N1-Si1-C10	113.1(1)

Der Bindungswinkel $\angle(\text{P1-N1-Si1})$ in **L4-H** ist mit 166.7(1)° (166.0(10)° in **L1-H**) gegenüber dem idealen Wert für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom stark aufgeweitet und vergleichbar mit dem P-N-Si-Winkel der Referenzverbindung 1,3-($\text{Me}_3\text{SiNPtBu}_2\text{CH}_2$)₂-C₆H₄ (165.05(16)° bzw. 175.12(17)°).^[108] Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der *tert*Butyl-

Einheit ist dieser P-N-Si-Winkel deutlich näher an 180° als z. B. in der artverwandten Verbindung $\text{Me}_3\text{SiNPr}_2\text{Bu}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Ph})$ (vgl. $\angle(\text{P1-N1-Si1}) = 160.76(15)^\circ$).^[105]

Neben den neuen *tert*-butylsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden wurde zudem ein neues Derivat in der Reihe der tetramethylsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden dargestellt. Da Komplexierungsversuche mit $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}(\text{NMe}_2)_2$ (**L3-H**) in der eigenen Diplomarbeit leider nicht zu den gewünschten *Constrained-Geometry*-Komplexen führten, jedoch analoge Ligandsysteme von TAMM mit einem sterisch anspruchsvolleren *iso*-propylsubstituierten Imidazolring als σ -Donor die angestrebten Komplexe bildeten, sollte ein sterisch anspruchsvolleres Guanidinderivat eingeführt werden. Hierzu wurde nach Literaturvorschrift in drei Stufen das entsprechende Tetra-*iso*-propyl-guanidin dargestellt (Abbildung 18). Nach der Reaktion von Di-*iso*-propylamin mit Thiophosgen zu Tetra-*iso*-propyl-thioharnstoff wurde *in situ* ein VILSMEIER-Salz erzeugt, welches in einer anschließenden Reaktion mit Ammoniak zum gewünschten $\text{HN}=\text{C}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$ aminolysiert wurde.^[109]

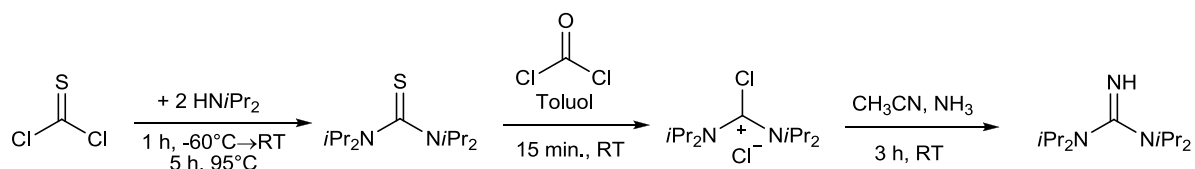


Abbildung 18: Darstellung von $\text{HN}=\text{C}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$.

Analog zu den bisher beschriebenen Ligandsynthesen lässt sich $\text{HN}=\text{C}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$ mit Tetramethylcyclopentadienyl-dimethylchlorsilan in einer nukleophilen Substitutionsreaktion zu $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$ (**L7-H**) umsetzen (Abbildung 19).

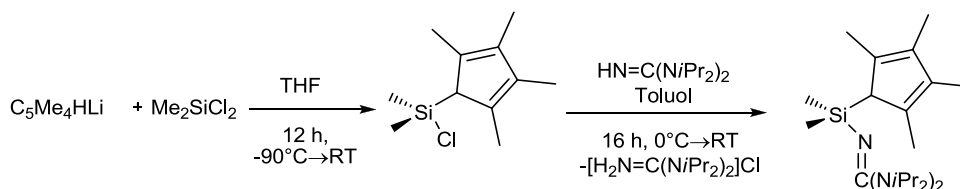


Abbildung 19: Darstellung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$ (**L7-H**).

Bei der Verbindung **L7-H** handelt es sich bei RT um eine gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde und einen Schmelzpunkt von ca. -30°C aufweist. Bei der Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum sei an dieser Stelle nur auf eine Besonderheit hingewiesen: Für die *iso*-Propyl-Protonen ist lediglich ein einziges Dublett bei 1.11 ppm mit einer Intensität von 24 und einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ zu beobachten. Diese Tatsache bestätigt die Annahme, dass für *N*-Silylguanidine wegen der Übernahme von Elektronendichte die Aktivierungsbarriere für eine *E/Z*-Isomerisierung der NR_2 -Gruppen in Bezug auf die Silylgruppen äußerst gering ist. Beide *iPr*-Gruppen erscheinen bei 25°C im Protonenspektrum (300.1 MHz) ebenso wie die Methylgruppen der Silylguanidine **L3-H**^[96] und **L6-H** chemisch und magnetisch äquivalent.

Bei der Herstellung von **L7-H** fällt als Nebenprodukt ein Äquivalent *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propyl-guanidiniumchlorid als farbloser Feststoff aus, dieser wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Reinstoff charakterisiert und eignet sich an dieser Stelle zur

Wiedergewinnung der Ausgangsverbindung durch Deprotonierung. Versuche zur Wiedergewinnung wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten untersucht.^[96]

2.2 Neuartige *CpSiN=P*- und *CpSiN=C*-Komplexe der Seltenerdmetalle

Unerwarteter Weise ließ sich die protonierte Form dieser Cyclopentadienliganden **L1-H** bis **L7-H** nicht mit homoleptischen Dialkylamiden $[M(NMe_2)_4]$ ($M = Ti, Zr$) und Alkylen $[M(CH_2SiMe_3)_4]$ ($M = Ti, Zr$) metallieren. Umsetzungen dieser Liganden mit homoleptischen Hexamethyldisilazaniden der Seltenerdmetalle Scandium, Yttrium und Lanthan führten selbst bei 110°C in Toluol zu keiner Reaktion.^[96] Ein Versuch der Umsetzung von **L1-H** mit $[La(hmds)_3]$, lieferte selbst nach drei Tagen in Xylol bei 120°C laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie lediglich 10% Produkt. Eine spektroskopische Kontrolle nach einem weiteren Tag unter diesen drastischen Bedingungen zeigt, dass sich bereits drei Nebenprodukte gebildet hatten. Da die kinetische Azidität dieser Liganden offenbar zu gering ist, sollen im Folgenden weitere Versuche zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle mit Seltenerdmetall-Halogeniden, -Alkylen sowie -Arylen als Präkursoren diskutiert werden.

2.2.1 Versuche zur Darstellung von *CpSiN=C*-Alkyl-Komplexen

Die erste in der Literatur beschriebene Methode zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Seltenerdmetall-Komplexen war die Salzeliminierung.^[110] Hierbei wurden die Lithiumsalze der entsprechenden Cyclopentadienyl-Liganden mit Solvato-Spezies der Seltenerdmetallhalogenide umgesetzt. Da jedoch die Tendenz der Seltenerdmetall-Verbindungen zur Alkalisalzeinlagerung (*Metallat*-Komplexbildung) und zur Verbrückung über Halogenid-Liganden sehr hoch ist, wurde eine direkte Umsetzung mit Lithiumalkylen (meist $LiCH_2SiMe_3$) zu den entsprechenden Alkyl-Komplexen angeschlossen.^[110,111] Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen lässt sich sowohl ihre Abtrennung von entstandenen Lithiumsalzen als auch ihre analytische Aufklärung (z.B. NMR-Spektroskopie) leichter durchführen als bei den schwerlöslichen Halogenido-Spezies.^[111]

Erste Reaktionen mit den Guanidinderivaten der neuen Liganden wurden untersucht. Zunächst wurden die Lithium- bzw. Kaliumsalze der Liganden **L3-H** und **L7-H** unter verschiedenen Bedingungen mit $[YCl_3(dme)_2]$ gefolgt von zwei Äquivalenten $LiCH_2SiMe_3$ umgesetzt um zu den entsprechenden Alkylverbindungen zu gelangen (Abbildung 20). Die Reaktionen wurden zunächst in reinem THF durchgeführt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen und lässt sich nicht interpretieren. Versuche das Produkt durch Umkristallisation aus Toluol, Hexan oder Pentan bei tiefen Temperaturen (-22°C bis -80°C) zu isolieren blieben leider erfolglos.

Des Weiteren wurden Experimente durchgeführt, in denen das Lithium- bzw. Kaliumsalz **L3-K/Li** oder **L7-K/Li** mit $[YCl_3(dme)_2]$ bei -78°C in Et_2O vorgelegt und $LiCH_2SiMe_3$ als Hexanlösung hinzugetropft wurde. Leider führte diese Reaktionsfolge lediglich zu Produktmischungen, die sich durch Umkristallisation nicht trennen ließen.

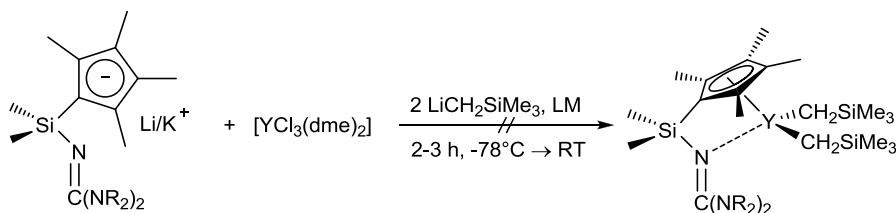


Abbildung 20: Versuche zur Darstellung von *CpSiNC*-Constrained-Geometry-Alkyl-Komplexen des Yttriums (R = Me, *i*Pr; LM = THF, Et₂O/Hexan).

Anhand von vorangegangenen Arbeiten lässt sich bereits sagen, dass die Kalium- und Lithiumsalze der neuen *CpSiNP*- und *CpSiNC*-Liganden extrem basisch sind und sich bereits nach kurzer Zeit in polaren Lösungsmitteln wie THF und Et₂O zersetzen.^[96] Da die entsprechenden *CpSiNC*-Seltenerdmetall-Alkyl-Komplexe ebenso instabil in THF zu sein scheinen, wurde nach alternativen, etherfreien Syntheserouten gesucht. Ein Ansatz zur Lösung dieser Aufgaben, war die Verwendung des solvensfreien YCl₃ in aprotischen Lösungsmitteln (Abbildung 21).

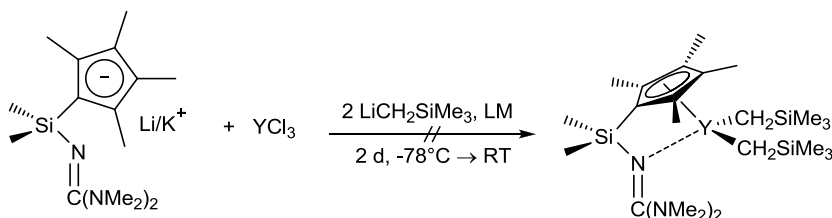


Abbildung 21: Versuche der Darstellung von *CpSiNC*-Constrained-Geometry-Alkyl-Komplexen des Yttriums (LM = *n*Bu₂O, Et₃N, Pyridin).

Sowohl die Reaktionsführung in *n*Bu₂O als auch in Triethylamin als Lösungsmittel zeigten laut NMR-Spektroskopie unselektive Reaktionsverläufe. Dies lässt sich durch das sehr schlechte Löslichkeitsverhalten des polymerstrukturellen YCl₃ in allen gängigen organischen Lösungsmitteln erklären. Folgedessen scheint die Stöchiometrie nicht mehr erhalten zu sein, und es kommt zur Mehrfachsubstitution am Yttriumion durch die im Überschuss vorhandenen (*CpSiNC*)⁻ oder (CH₂SiMe₃)⁻-Anionen. Da alle Mischverbindungen sehr gut in organischen, auch unpolaren Lösungsmitteln löslich sind, ist eine Trennung der verschiedenen Komponenten nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit stellte die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel dar. Zahlreiche Pyridin-Addukte der Seltenerdmetallhalogenide wurden bereits dargestellt und lassen sich sehr gut handhaben.^[112] Während die Reaktionssuspension von **L5-K** oder **L5-Li** mit YCl₃ und zwei Äquivalenten LiCH₂SiMe₃ langsam auf RT gebracht wurde, verfärbte sich die Lösung rot. Es ist aus der Literatur bekannt, dass dies dem typischen Farbverlauf einer TSCHISCHIBABIN-Reaktion, in der ein Pyridinmolekül nukleophil in α -Position von einem Alkaliamid/-alkyl angegriffen wird, entspricht.^[113]

Der gewünschte Komplex [(C₅Me₄SiMe₂NC(NMe₂)₂)Y(CH₂SiMe₃)₂] sollte jedoch in Analogie zu dem literaturbekannten Komplex [(C₅Me₄CH₂SiMe₂NPh)Y(CH₂SiMe₃)(py)₂] in Pyridin stabil sein (Abbildung 22).^[114] Somit lässt sich annehmen, dass der nukleophile Angriff des (CH₂SiMe₃)⁻-Anions am Pyridin schneller verläuft als die Substitution am schwerlöslichen YCl₃, was zu Nebenreaktionen führt.

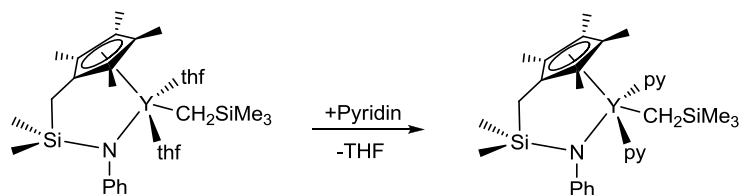


Abbildung 22: Die thf-Liganden in einem literaturbekannten CG-Komplex sind labil und können durch Pyridin substituiert werden.^[114]

Im Falle entsprechender literaturbekannter Hydrido-Spezies lässt sich jedoch sowohl die kinetisch kontrollierte 1,2-^[114] als auch die thermodynamisch kontrollierte 1,4-Insertionen^[115] von Pyridin in die Y-H-Bindung als Nebenreaktion beobachten. Der erstgenannte Fall ist in Abbildung 23 abgebildet.

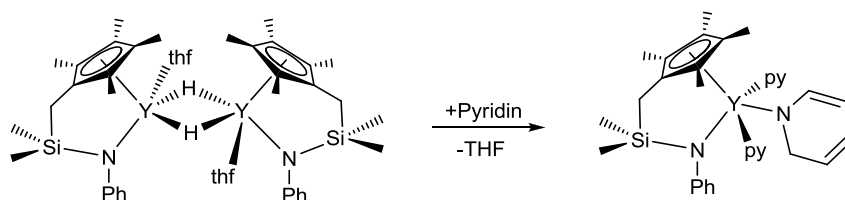
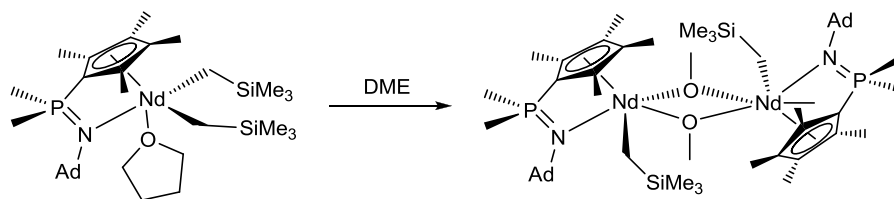
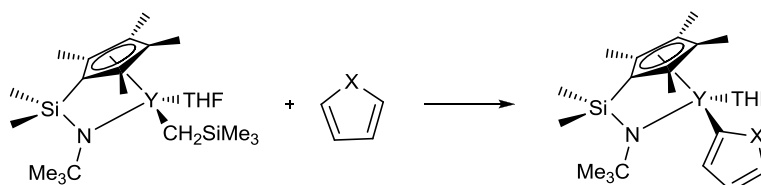


Abbildung 23: 1,2-Insertion von Pyridin in die Y-H-Bindung.^[114]

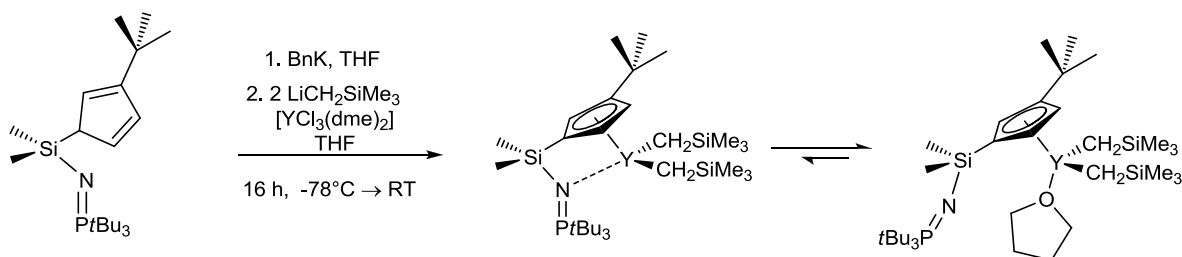
Neben der Variation des Lösungsmittels wurden die Chlorido-Liganden im Yttriumtrichlorid gegen das Hydridoborat BH_4^- ersetzt. Es wurde erwartet, dass in Salzeliminierungsreaktionen mit Kaliumsalzen der *CpSiNP*-Liganden Nebenreaktionen wie Verbrückung zu Dimeren und Oligomeren und *Metallat*-Komplexbildungen unterbunden werden. Aus $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ und KBH_4 wurde in THF bei 60°C die gewünschte Ausgangsverbindung $[\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ erhalten.^[116] Leider wurde festgestellt, dass sowohl das Lithiumsalz als auch das Kaliumsalz von **L1-H** mit $[\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ zu einer Mischung an Produkten führten. Umkristallisationsversuche konnten die Gemische aufgrund der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der Nebenprodukte nicht auftrennen.

2.2.2 Darstellung von *CpSiN=P*-Alkyl-Komplexen

Aufgrund der positiven Erfahrungen in der Umsetzung der verwandten Cyclopentadienyl-Phosphazen-Liganden in einer Drei-Komponenten-Reaktion mit $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ und drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Hexan/ Et_2O oder Hexan/THF zu *CpPN-Constrained-Geometry*-Komplexen,^[47,48] wurde diese Variante mit dem phosphazenenfunktionalisierten Ligand **L1-H** getestet. Allerdings konnten bei beiden Reaktionsführungen nach der Aufarbeitung lediglich die Signale des Liganden NMR-spektroskopisch detektiert werden. Dies kann zum einen darin begründet sein, dass die Deprotonierung des Liganden durch $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ kinetisch gehemmt ist, oder zum anderen, dass der metallierte Ligand in etherischer Lösung nicht für eine längere Zeit bei RT (Versuchsdauer 12 h) stabil ist. Die Deprotonierung von Ethern (Abbildung 24),^[121] Furan oder Thiophen (Abbildung 25)^[117] durch *Constrained-Geometry*-Alkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle wurde bereits in der Literatur beschrieben.

Abbildung 24: Beispiel einer DME-Spaltung (DME = Dimethoxyethan) durch CpPC-CGCs.^[121]Abbildung 25: Aktivierung der C-H-Bindung in Furan und Thiophen.^[117]

In einem weiteren Versuch wurde der azidene Ligand **L4-H** eingesetzt. Um eine vollständige Deprotonierung zu gewährleisten, wurde zunächst *in situ* das Kaliumsalz des Liganden **L4-K** durch Umsetzung mit BnK erzeugt. Daraufhin wurde eine Suspension von zwei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ mit einem Äquivalent $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ in THF bei -78°C hinzugespritzt. Die Suspension wurde langsam auf RT gebracht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff mit Hexan extrahiert. Nach der Filtration zur Abtrennung von LiCl und KCl wurde das Lösungsmittel entfernt. Die gewünschte Verbindung $[\text{L4Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ wurde über diese Methode erstmalig in der Masterarbeit von STENNETT dargestellt und spektroskopisch charakterisiert.^[104]

Abbildung 26: Darstellung von $[\text{L4Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$.^[104]

Zwar konnte nur eine schwache Änderung der chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum von 35.1 ppm nach 32.8 ppm festgestellt werden, jedoch lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal mehr für das Proton am siliziumgebundenen C-Atom des Cp-Rings detektieren. Im ^1H -NMR-Spektrum ist zu beobachten, dass das Signal des *tert*-Butyl-Substituenten am Cp-Ring im Vergleich zum protonierten Liganden tieffeldverschoben ist (von 1.39 ppm nach 1.49 ppm). Diese Tatsache zeigt eine Reduktion der Elektronendichte dieser *tert*-Butyl-Gruppe, während das Signal der *tert*-Butyl-Einheit des Phosphazens die gleiche chemische Verschiebung wie im freien Liganden aufweist (1.15 ppm). Dies gibt Anlass zur Vermutung, dass es sich lediglich um eine η^5 -Koordination des Liganden am Zentralatom handelt. Auch die geringe Änderung der chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum spricht gegen die Bildung eines *Constrained-Geometry*-Komplexes. Die Signale der Methylgruppen der Silylbrücke dagegen sind signifikant tieffeldverschoben,

nämlich von 0.27 und 0.22 ppm nach 0.64 und 0.62 ppm. Ein Signal mit dem erwarteten Integral von 18 lässt sich bei 0.36 ppm beobachten und den Methylgruppen der CH₂SiMe₃-Einheit zuordnen. Somit lässt sich beweisen, dass noch genau zwei CH₂SiMe₃-Gruppen im Komplex verblieben sind. Das wichtigste Indiz, dass der gewünschte Komplex erhalten wurde, ist jedoch die Anwesenheit eines Signals für die Methylenbrücke der CH₂SiMe₃-Einheit mit einem Integral von vier mit einem speziellen Aufspaltungsmuster. Die YCH₂SiMe₃-Protonen spalten aufgrund der ²*J*-Kopplung zum NMR-aktiven Yttriumatom und ihrer Diastereotopie zu zwei Dubletts vom Dublett (dd) auf.

Allerdings sollten vier Dubletts vom Dublett zu beobachten sein, da als Konsequenz der planaren Chiralität des Komplexes durch die asymmetrische Substitution des Cp-Ringes beide CH₂SiMe₃-Gruppen genau wie die beiden SiMe₃-Gruppen chemisch und magnetisch unterschiedlich sind. Durch die Überlagerung der Signale erscheint der Signalsatz für beide CH₂SiMe₃-Gruppen als dq.

Die Verbindung ist stark hydrolyse- und luftempfindlich und zersetzt sich bei RT in polaren Lösungsmitteln wie dme, THF und Diethylether in kurzer Zeit unter TMS- und Ligand-Freigabe. Weitere analytische Daten konnten deshalb nicht erhalten werden.

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob eine Deprotonierung durch ein Seltenerdmetallalkyl anstelle einer starken Base wie BnK möglich ist. Dazu wurde der symmetrisch substituierte Ligand **L1-H** mit [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)(dme)]^[118] umgesetzt (Abbildung 27). Die Wahl dieser Reaktanten ermöglicht eine homogene Reaktionsführung in unpolaren Lösungsmitteln. In einem NMR-Ansatz wurde diese Umsetzung bei RT in C₆D₆ untersucht, um eine möglichst schnelle Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie zu erhalten.

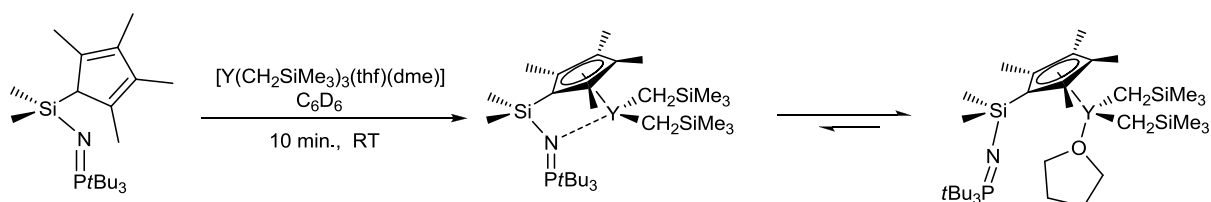


Abbildung 27: Darstellung von [L1Y(CH₂SiMe₃)₂].

Bei diesem Experiment lässt sich ebenfalls nur eine kleine Verschiebungsänderung im ³¹P-NMR-Spektrum von 33.6 ppm (**L1-H**) nach 31.7 ppm ([L1Y(CH₂SiMe₃)₂]) (jeweils in C₆D₆) beobachten. Dieses Indiz und die Tatsache, dass das Signal der *tert*-Butylgruppe der Phosphazeneinheit nicht signifikant verschoben ist, lassen ebenfalls einen η⁵-Modus ohne Koordination des Phosphazenenarms vermuten. Da in diesem Versuch das Nebenprodukt Tetramethylsilan mit einem Integralanteil von 12 im ¹H-NMR-Spektrum und ein weiteres Signal mit einem Integral von 18 bei 0.36 ppm zu beobachten ist, sind wie erwartet genau zwei CH₂SiMe₃-Gruppen im Komplex verblieben. Das Signal für die Methylenbrücke der CH₂SiMe₃-Einheit mit einem Integral von vier zeigt jedoch ein sehr breites Multipllett, wobei eine Aufspaltung sowohl zum Yttriumkern als auch zum diastereotopen Nachbar-H-Kern erwartet wurde. Die Verbindung [L1Y(CH₂SiMe₃)₂] ist ebenso wie Verbindung [L4Y(CH₂SiMe₃)₂] stark hydrolyse- und luftempfindlich. Sie zersetzt sich im NMR-Rohr durch wenige Äquivalente THF (aus Edukt) in C₆D₆ bei RT innerhalb von wenigen Stunden.

Aufgrund fehlender analytischer Daten kann leider keine genaue Aussage über die exakte Struktur gemacht werden.

2.2.3 Darstellung von *CpSiN=P*-Aryl-Komplexen

Aufgrund der starken Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit sowie der thermischen Instabilität der homoleptischen Seltenerdmetallalkyl-Ausgangsverbindungen und der entsprechenden *CpSiNP*- und *CpSiNC*-Komplexe wurde nach stabilen Startmaterialien in der SE-Chemie gesucht. Um die Koordinationsphäre der großen Seltenerdmetalle abzusättigen, wurden durch MANZER an einen Aryl-Liganden zusätzliche Dimethylaminomethyl-Gruppen in *ortho*-Position eingeführt, um einen bidentaten Chelatliganden (dmba) zu generieren, der solvensfreie stabile SE-Komplexe lieferte.^[119] In der eigenen Arbeitsgruppe wurde das Konzept der chelatstabilisierten Aryle wieder aufgegriffen und durch Modifikationen der Benzylposition sterisch anspruchsvollere Derivate dieser Klasse dargestellt um erstmalig große Lanthanoide zu stabilisieren.^[120,118,125,121] Dass diese neue Klasse aufgrund ihrer thermischen Stabilität und hervorragenden Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen Potential als Ausgangsverbindungen für Komplexsynthesen besitzt, zeigte bereits TEUBEN mit seiner Methode zur Darstellung von Mono-Cp*-Derivaten der Seltenerdmetalle.^[122,123]

Die chelatstabilisierten Aryle sollten im Folgenden mit **L1-H** unter harschen Bedingungen zu neuen *Constrained-Geometry*-Komplexen umgesetzt werden. Die vollständige Reaktion von $[Y(dmha)_3]$ ^[123] und $[Lu(dmha)_3]$ ^[124] ($H(dmha) = N,N$ -Dimethylbenzylamin) mit **L1-H** erfolgte in Benzol jedoch erst nach einem Tag bei 85°C (Abbildung 28).

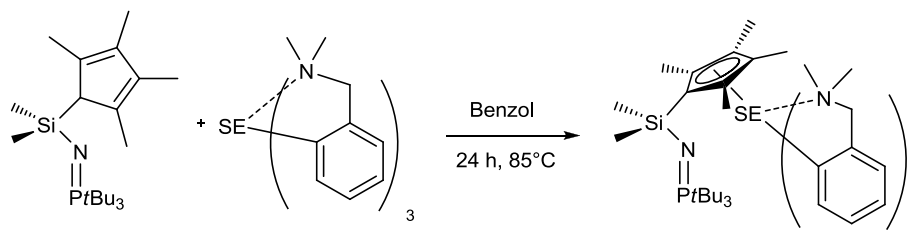


Abbildung 28: Darstellung von $[L1SE(dmha)_2]$ mit $SE = Lu, Y$.

Benzol und entstehendes $H(dmha)$ wurden bei 40°C im Vakuum entfernt, da der um die Koordinationsstelle konkurrierende dmha-Ligand vor dem Abkühlen aus dem Gleichgewicht entfernt werden musste, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Der erhaltene braune Rückstand wurde in Hexan gelöst, und bei -30°C wurde ein nahezu farbloser Feststoff ausgefällt.

Das 1H -NMR-Spektrum von $[L1Y(dmha)_2]$ in Abbildung 29 zeigt die Aufspaltung der im Liganden und $[Y(dmha)_3]$ zuvor äquivalenten Methylgruppen des Cyclopentadienylrings (**4** und **5**) und der Dimethylaminogruppen (**2**) (Abbildung 29). Auch die im freien Liganden chemisch äquivalenten Methylgruppen der Me_2Si -Brücke (**6**) spalten zu zwei Signalen auf, was ein Beweis dafür ist, dass die Dimethylaminogruppen des Chelatliganden auch in Lösung koordiniert sind und das Molekül dadurch keine Spiegelebene besitzt. Die drei *t*Bu-Gruppen zeigen jedoch ein einziges Signal, was für eine freie Rotation um die $P=N$ -Achse spricht.

Diese Aussage wird bestärkt durch die Tatsache, dass lediglich eine geringe Änderung die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum von 33.6 ppm nach 29.7 ppm (C_6D_6) stattgefunden hat. Eine Koordination des Stickstoff-Atoms würde zur Entschirmung des P-Atoms führen, was sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung bemerkbar machen würde.

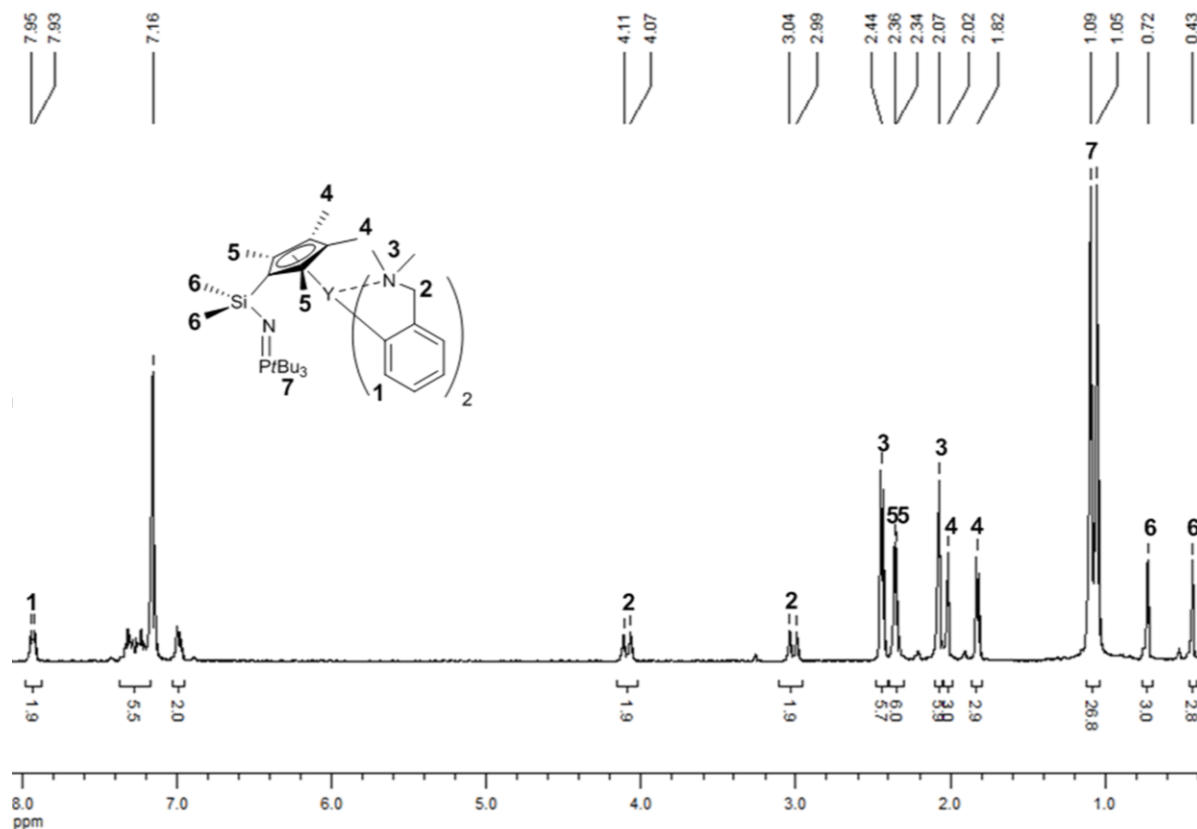


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{L1Y}(\text{dmmba})_2]$ (C_6D_6 , 300.1 MHz).

Da eine Trennung des freien Liganden von den entsprechenden Komplexverbindungen aufgrund ähnlicher Löslichkeiten nicht möglich ist, empfiehlt sich der Einsatz eines geringen Überschusses an $[\text{SE}(\text{dmmba})_3]$ ($\text{SE} = \text{Y}, \text{Lu}$). Obwohl die chelatstabilisierten Arylkomplexe von Lutetium und Yttrium thermisch sehr stabil sind, werden diese nach dreitägigem Erhitzen in Benzol bei 80°C zu ca. 10% zersetzt. Die dabei entstehenden Nebenprodukte sind schwerlöslich in Toluol und können somit durch Filtration abgetrennt werden.

Die Kristallisation aus Hexan bei -30°C lieferte für beide Komplexe $[\text{L1Y}(\text{dmmba})_2]$ und $[\text{L1Lu}(\text{dmmba})_2]$ Einkristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstrukturen von $[\text{L1Y}(\text{dmmba})_2]$ und $[\text{L1Lu}(\text{dmmba})_2]$ sind in Abbildung 30 dargestellt. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Die NMR-spektroskopischen Daten sowie die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von Verbindung $[\text{L1Lu}(\text{dmmba})_2]$ zeigen erwartungsgemäß eine sehr hohe Ähnlichkeit zu $[\text{L1Y}(\text{dmmba})_2]$.

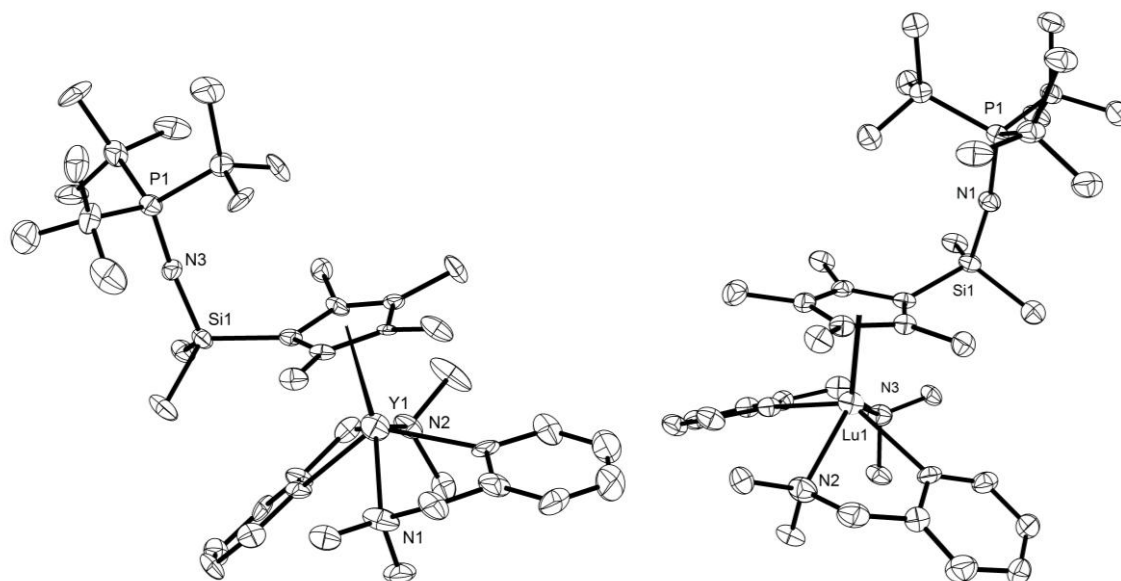


Abbildung 30: Molekülstrukturen der Komplexe [L1Y(dmmba)₂] (links) und [L1Lu(dmmba)₂] (rechts). Thermische Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -Winkel in ° der Verbindungen [L1Y(dmmba)₂] und [L1Lu(dmmba)₂].

	[L1Y(dmmba) ₂]	[L1Lu(dmmba) ₂]
Cp _{zentroid} -M	2.390	2.323
C33-M	2.453(10)	2.440(5)
C24-M	2.461(11)	2.431(6)
N2-M	2.518(11)	2.475(6)
N3-M	2.505(12)	2.479(6)
Si1-N1	1.666(10)	1.671(4)
P1-N1	1.557(10)	112.1(1)
P1-N1-Si1	173.2(7)	166.4(3)
C33-M-N3	71.0(4)	69.9(2)
C24-M-N2	69.2(4)	71.7(2)
Ebene(Cp)-Si1-C1	12.0(5)	23.1(2)
Ebene(Cp)-N1-P1	87.5(4)	84.9(2)

Der Komplex [L1Y(dmmba)₂] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur zeigt, dass es sich um einen Halbsandwichkomplex handelt, in der nur der Cp-Ring des potentiellen Chelatliganden in einem η^5 -Modus an das Yttriumatom gebunden ist. Der sterische Anspruch der beiden dmmba-Chelatliganden ist derart groß, dass selbst das basische Stickstoffatom der Phosphazeneinheit des Liganden nicht in der Lage ist, an das abgeschirmte Zentralatom zu koordinieren. Stattdessen geht dieses sterisch sehr anspruchsvolle Iminophosphoran-Fragment in der Kristallpackung der Koordinationssphäre so gut wie möglich aus dem Weg und ordnet sich mit einem Winkel von $\angle(\text{Ebene}(\text{Cp})-\text{N1}-\text{P1}) = 87.5(4)^\circ$ fast rechtwinklig zur Ebene des Cp-Rings an. Das Yttriumatom besitzt eine

Koordinationszahl von sieben und bildet mit den koordinierenden Stickstoff- und Kohlenstoff-Atomen der beiden dmbs-Liganden sowie dem Zentroid des η^5 -koordinierten Cp-Rings als Koordinationspolyeder eine Pyramide mit angenähert tetragonaler Grundfläche aus. Die Abstände der zum Zentralatom koordinierenden Atome sowie die Bisswinkel $\angle(\text{C33-M-N3})$ innerhalb der dmbs-Liganden lassen sich mit Winkeln von $71.0(4)^\circ$ ($[\text{L1Y}(\text{dmbs})_2]$) und $69.9(2)^\circ$ ($[\text{L1Lu}(\text{dmbs})_2]$) mit denen der homoleptischen Verbindung $[\text{Y}(\text{dmbs})_3]$ ($68.0(3)^\circ$ bis $70.1(4)^\circ$) vergleichen.^[125] Die Aromatisierung des Cp-Rings ist deutlich am Winkel zwischen der C1-Si-Bindung und der Ebene des Cp-Rings erkennbar. Liegt das C1-Atom im Liganden noch tetraedrisch koordiniert vor, so ist die C1-Si-Bindung im Komplex nur noch um $12.0(5)^\circ$ aus der Cp-Ebene ausgelenkt. Allerdings macht sich auch hier der hohe sterische Anspruch des gesamten Ligandenregimes dadurch bemerkbar, dass zum einen der Cp-Ring nicht perfekt planar ist und zum anderen auch die Methyl-Substituenten des Cyclopentadienylrings leicht aus der Ebene ausgelenkt sind.

Die gleichen Trends in den NMR-spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften finden sich auch in dem diamagnetischen Lutetiumkomplex $[\text{L1Lu}(\text{dmbs})_2]$. Es handelt sich ebenfalls um einen Halbsandwichkomplex, wobei der Phosphazenenrest aufgrund der gleichen Anordnung der sterisch anspruchsvollen chelatisierenden dmbs-Liganden nicht koordiniert vorliegt. Die geringfügig unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel (Tabelle 2) von $[\text{L1Lu}(\text{dmbs})_2]$ im Vergleich zu $[\text{L1Y}(\text{dmbs})_2]$ lassen sich auf den kleineren Ionenradius des Lutetiums als Zentralatom zurückführen. So ist z. B. der Abstand zwischen dem Lutetiumatom und dem Zentroid des Cp-Rings kürzer als im verwandten Yttriumkomplex. Die Methylgruppen der SiMe₂-Brücke stehen nicht mehr in einer Ebene mit dem Cp-Ring, sondern sind leicht aus dieser heraus gedreht (Abbildung 30). Dies ist vermutlich auf die höhere sterische Repulsion der Liganden in Folge der kürzeren Abstände zu den dmbs-Liganden sowie dem Cp-Ring zurückzuführen. Der Winkel der Si-N-P-Einheit im Yttriumkomplex beträgt $173.2(7)^\circ$, im Falle des Lutetiumkomplexes $166.4(3)^\circ$, wobei Unterschiede sehr wahrscheinlich auf Packungseffekten beruhen.

Beide Komplexe $[\text{L1Y}(\text{dmbs})_2]$ und $[\text{L1Lu}(\text{dmbs})_2]$ ähneln sich nicht nur strukturell sondern auch in ihrer thermischen Stabilität in aprotischen Lösungsmitteln: Sie sind drei Tage bei 80°C in Benzol stabil. Aufgrund der starken Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit dieser Systeme konnten jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse in der Massenspektrometrie wie auch in der Elementaranalyse erzielt werden.

Eine Koordination der Iminophosphoran-Funktionalität, die große Si-N-P-Winkel von $166.4(3)^\circ$ bzw. $173.2(7)^\circ$ aufweist, scheint aufgrund sterischer Aspekte zumindest in den hier vorgestellten Komplexen mit siebenfach koordiniertem Zentralatom nicht möglich zu sein. Darum beschäftigte sich ein weiterer Versuch mit dem Koordinationsverhalten des Liganden **L1-H** gegenüber eines neuen $[\text{YCl}(\text{tmbs})_2]_2$ -Präkursors ($\text{H}(\text{tmbs}) = N,N,\alpha$ -Trimethylbenzylamin). Sollte hier thermisch eine Deprotonierung von **L1-H** unter Arenalimierung vonstattengehen, verblieben ein chelatisierender Aryl- und ein Chloro-Ligand am Zentralatom im Komplex. Dies sollte zum einen den sterischen Anspruch am Seltenerdmetall-Zentrum vermindern und eine zusätzliche Koordination des Phosphazenenarms bewirken. Zum anderen kann eine Chlorospezies in eine katalytisch aktive kationische Spezies überführt werden.^[126] In der Literatur wurde bisher jedoch nicht beschrieben, dass ein

chelatisierender Aryl-Ligand selektiv abstrahiert werden könnte, um eine kationische Spezies zu generieren.

Die eingesetzte Mischverbindung eines Aryl- und Halogenidliganden $[Y(\text{tmba})_2\text{Cl}]_2$ wurde in der eigenen Arbeitsgruppe von O. THOMAS entwickelt und konnte als solvensfreies Dimer isoliert werden.^[120c] In einer Umsetzung mit dem Liganden **L1-H** bei 80°C über Nacht in Benzol konnte schließlich der gewünschte Komplex $[\text{L1Y}(\text{tmba})\text{Cl}]$ in Form eines farblosen Feststoffes dargestellt werden (Abbildung 31). Die Verbindung konnte ^{31}P -NMR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Aufspaltung der im Liganden **L1-H** zuvor äquivalenten Methylgruppen des Cyclopentadienylrings. Auch die chemisch äquivalenten Methylgruppen der Me_2Si -Brücke spalten auf, was ein Beweis dafür ist, dass das Molekül durch die Anwesenheit zweier verschiedener Liganden keine Spiegelebene besitzt.

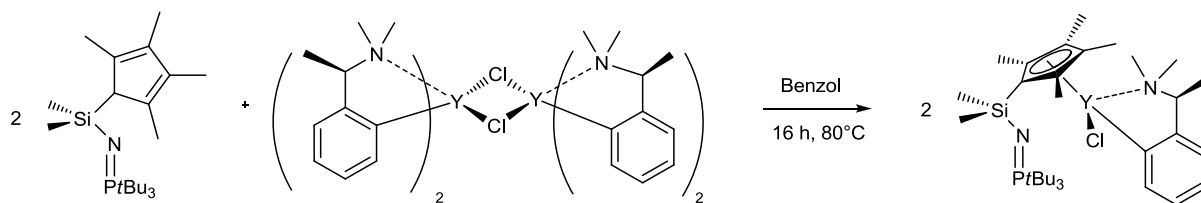


Abbildung 31: Darstellung von $[\text{L1Y}(\text{tmba})\text{Cl}]$.

Obwohl der Chlorido-Ligand den sterischen Anspruch am Yttriumatom herabsetzt, deuten mehrere Indizien auf einen η^5 -gebundenen Halbsandwich-Komplex ohne zusätzliche *N*-Koordination des Phosphazenenarms hin. So zeigt sich wie in den vorangegangenen Versuchen keine deutliche Koordinationsverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum (von 33.6 ppm nach 30.9 ppm (C_6D_6)). Zudem lässt sich für die drei *t*Bu-Gruppen ein einziges Signal beobachten, was für eine freie Rotation der Si-N-P-Achse spricht.

2.3 Unerwartete Bildung von Methylaminomethylen-*CpSiNP*-Komplexen des Yttriums *via* CH-Aktivierung

Die Synthese der ersten *CpSiNP*-Komplexe der Seltenerdmetalle konnte über den Weg der Areneliminierung erreicht werden. Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit dem Koordinationsverhalten des sterisch weniger anspruchsvollen, aber deutlich basischeren Tris-(dimethylamino)-iminophosphoran-Liganden gegenüber Seltenerdmetallen. Hierbei könnte sich eventuell der Weg zu *Constrained-Geometry*-Katalysatoren für die Olefin-Hydroaminierung oder -Polymerisation eröffnen.

2.3.1 Darstellung von $[\eta^5:\eta^1-(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NP}(\text{NMe}_2)_2\text{NMeCH}_2)\text{Y}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$

Während sich **L1-H** mit den chelatstabilisierten Komplexen $[\text{Y}(\text{dmba})_3]$ ^[123] und $[\text{Lu}(\text{dmba})_3]$ ^[124] zu $[\text{L1Y}(\text{dmba})_2]$ und $[\text{L1Lu}(\text{dmba})_2]$ umsetzen lässt, zeigt die spektroskopische Analyse der analogen Reaktion mit $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NP}(\text{NMe}_2)_3$ (**L2-H**) ein unerwartetes Ergebnis.

Wird **L2-H** mit $[Y(dmha)_3]$ in Benzol bei 80°C über Nacht erhitzt, bilden sich zwei Äquivalente *N,N*-Dimethylbenzylamin und das unerwartete Produkt $[\eta^5:\eta^1-(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2NMeCH_2)Y(o-C_6H_4CH_2NMe_2)]$ (**9**) (Abbildung 32). Dies zeigt, dass eine C-H-Bindung im Liganden aktiviert wurde, sodass **L2-H** im Komplex als dianionischer Chelatligand fungiert, der eine um zwei Einheiten erweiterte Brücke besitzt.

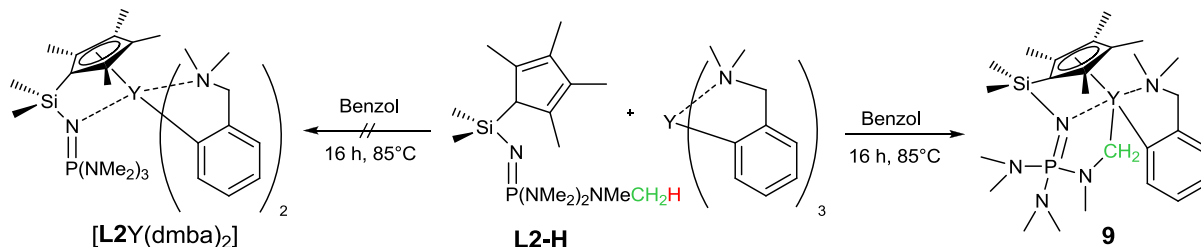


Abbildung 32: Darstellung von **9** durch C-H-Aktivierung.

Der gewünschte *Constrained-Geometry*-Komplex $[(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_3)Y(dmha)_2]$ wurde weder isoliert noch spektroskopisch als Zwischenstufe erfasst. Es wird angenommen, dass eine agostische Wechselwirkung mit der C-H-Bindung die Bildung von **9** begünstigt. Obwohl über agostische C-H-Wechselwirkungen^[127] und C-H-Aktivierungen^[128] von d^0 -Systemen des Öfteren berichtet wurde, wurde die Aktivierung einer NC-H-Bindung weniger häufig beobachtet.

Die Präsenz einer C-Y-Bindung zwischen dem Zentralion und einer Methylenamino-Gruppe in **9** wurde eindeutig per NMR-Spektroskopie bewiesen. Das Signal der Methylen-Gruppe zeigt im 1H -NMR-Spektrum ein charakteristisches Aufspaltungsmuster, wie es für eine direkte Bindung zwischen CH_2 -Einheit und dem Metallzentrum erwartet wird. Jedes Signal eines Protons der $N-CH_2-Y$ -Einheit erscheint als ddd mit den Kopplungskonstanten $^2J_{HY} = 1.8$ Hz, $^3J_{HP} = 16.5$ Hz und $^2J_{HH} = 10.6$ Hz. Ebenso zeigt die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum zum einen eine starke Verschiebungsänderung von 14.9 ppm nach 30.7 ppm (C_6D_6) und zum Anderem erscheint das Signal verbreitert. Dies deutet darauf hin, dass es sich um ein nicht aufgelöstes Dublett handelt, welches eine $^2J_{PY}$ - oder $^3J_{PY}$ -Kopplung beweisen würde. Eine eindeutige Aussage über die Kopplung zwischen dem Phosphor- und dem Yttriumkern lässt sich in Kapitel 2.3.2 anhand eines weiteren Beispiels einer C-H-Aktivierung an **L2-H** machen.

Obwohl in der Regel Alkan- oder Aren-Eliminierungsreaktionen von homoleptischen Seltenerdmetalltrialkylen oder -triarylen mit einem neuen protonierten Liganden zu den gewünschten Dialkyl- oder Diaryl-Komplexen führen, gibt es vereinzelte Beispiele in der Literatur über eine C-H-Aktivierung einer NMe_2 -Einheit, die an ein Cyclopentadienyl- oder Benzylfragment gebunden ist. Aus diesen Reaktionen gehen wie in dem hier aufgeführten Beispiel methylengebundene Komplexe und ein Äquivalent Alkan/Aren des entsprechend eingesetzten Alkyl- oder Aryl-Präkursors hervor.^[129]

Vor 20 Jahren beobachteten unter Anderem TEUBEN und Mitarbeiter bereits die Thermolyse von $[(C_5Me_5)Y(o-C_6H_4CH_2NMe_2)_2]$ zu $[(C_5Me_5)Y(o-C_6H_4CH_2NMe(CH_2-\mu))(\mu-o-C_6H_4CH_2NMe(CH_2-\mu))Y(C_5Me_5)(thf)]$ und *N,N*-Dimethylbenzylamin (Abbildung 33).^[130]

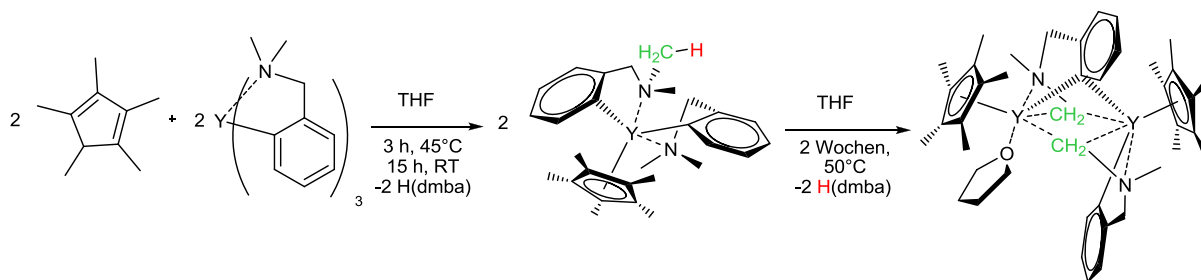


Abbildung 33: Darstellung von $[(C_5Me_5)Y(o-C_6H_4CH_2NMe(CH_2-\mu))(\mu-o-C_6H_4CH_2NMe(CH_2-\mu))Y(C_5Me_5)(thf)]$ via $[(C_5Me_5)Y(dmba)_2]$ unter $H(dmba)$ -Eliminierung.

Im Gegensatz zu unserem Ziel, der Darstellung eines *Constrained-Geometry*-Komplexes, wollte TEUBEN das thermische Verhalten der isolierten Spezies $[(C_5Me_5)Y(o-C_6H_4CH_2NMe_2)_2]$ untersuchen. In dem hier diskutierten System fand die C-H-Aktivierung von **L2-H** in der Umsetzung mit $[Y(dmba)_3]$ direkt bei 80°C statt. Eine Zwischenstufe wie $[(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_3)Y(dmba)_2]$ wurde weder isoliert noch in stündlichen ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen beobachtet.

2.3.2 Darstellung von $[\eta^5:\eta^1-(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2NMeCH_2)Y(CH_2SiMe_3)(thf)]$

In einem alternativen Synthese-Ansatz zur Darstellung eines *Constrained-Geometry*-Komplexes mit (**L2**)⁻ als monoanionischem Liganden wurde analog den Bedingungen der Versuche aus Kapitel 2.2.2 das Kaliumsalz **L2-K** mit *in situ* erzeugtem $[YCl(CH_2SiMe_3)_2(thf)_x]$ umgesetzt. Jedoch folgte auf die gewünschte Salzeliminierung eine Alkaneliminierung und damit die Bildung der Verbindung **10**, welche genau wie **9** ein Produkt einer C-H-Aktivierung ist (Abbildung 35).

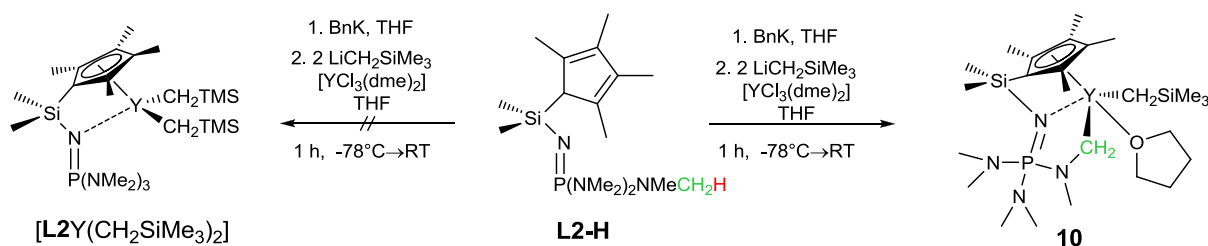


Abbildung 34: Darstellung von **10** durch C-H-Aktivierung.

Das Produkt **10** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 36.8 ppm mit einer Aufspaltung zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{YP} = 5.8$ Hz. Da in der Literatur eine $^3J_{YP}$ -Kopplung bisher nicht beschrieben wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich um eine $^3J_{YP}$ -Kopplung handelt und die Iminophosphoran-Einheit zusätzlich an das Metallzentrum koordiniert. Die Signale der 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und 2D-NMR-Spektren sind ebenfalls vereinbar mit der Struktur von **10**. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt einen Signalsatz in dem die Gesamtsumme der Integrale der Dimethylaminogruppen der Phosphazeneinheit 15 anstelle von 18 beträgt. Das Aufspaltungsmuster der drei Dubletts im Bereich von 2.35- 2.60 ppm (Integrale 3; 6; 6) zeigt, dass die magnetische Äquivalenz der sechs Dimethylaminogruppen nach der Reaktion aufgehoben ist. Zudem lässt sich eindeutig ein dd bei 1.46 ppm mit den Kopplungskonstanten $^2J_{HY} = 2.9$ Hz und $^3J_{HP} = 22.7$ Hz und

einem Integral von zwei der yttriumgebundenen CH₂-Brücke zuordnen. Das korrespondierende Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei 62.2 ppm mit Kopplungskonstanten von ²J_{CP} = 33.9 Hz und ¹J_{CY} = 39.4 Hz unterstreicht die vorangegangenen Aussagen. Kristallisationsversuche aus Hexan und Benzol bei tiefen Temperaturen lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Nach bestem Wissen der Autorin sind dies die ersten beiden Beispiele einer C-H-Aktivierung einer RN=P(NMe₂)₃-Einheit in Anwesenheit eines Seltenerdmetallorganyls.

Die einzige literaturbekannte Reaktion, in der eine PNMe₂-Einheit überhaupt deprotoniert wurde, ist die bewusst induzierte Deprotonierung des artverwandten HMPT O=P(NMe₂)₃ zum lithiierten O=P(NMe₂)₂NMeCH₂Li.^[131]

2.4 Darstellung neuer Präkursoren der Seltenerdmetalle

2.4.1 Versuche zur Darstellung neuer Solvato-Spezies der Seltenerdmetallchloride

Es ist literaturbekannt, dass THF und DME bei Metallierungsversuchen zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Alkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle gespalten werden kann.^[117,121] So konnten z. B. bei der von PETROV entwickelten Eintopfsynthese zur Darstellung von *CpPN*-CGCs unter Verwendung von [YCl₃(dme)₃] unter Anderem Methoxy-Spezies des Typs [(*CpPN*)SE(CH₂SiMe₃)(OMe)] kristallographisch charakterisiert werden.^[121]

Aus dieser Erfahrung heraus sollten neue Präkursoren des Yttriums entwickelt werden, die eine geringe Neigung zur Etherspaltung aufweisen. Naheliegend war die Verwendung von Ethern mit längeren Alkylketten, die weniger reaktiv sind als DME, THF oder Et₂O. Deshalb wurde versucht einen Solvatokomplex des Yttriumtrichlorids mit *n*Butylether zu synthetisieren (Abbildung 35).

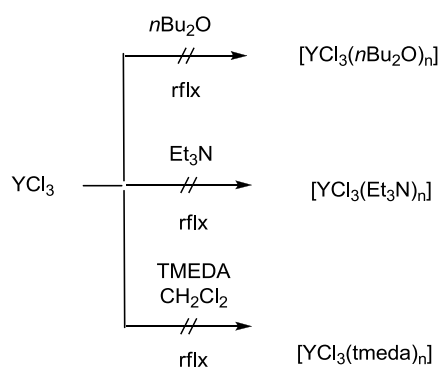


Abbildung 35: Versuch zur Darstellung von [YCl₃(L)_n] (L = *n*Bu₂O, Et₃N, TMEDA; n = 2-4).

Dazu wurde wasserfreies YCl₃ in *n*Butylether zum Sieden erhitzt. Unerwarteterweise verfärbte sich das in *n*Butylether schlecht lösliche Addukt nach Ende der Synthese blass violett. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ergab eine spektroskopische Analyse in deuteriertem Dichlormethan ein nicht interpretierbares ¹H-NMR Spektrum mit mehreren Signalen sehr geringer Intensität. Erwartet wurden hingegen nur vier Signale, die schwach gegenüber den Resonanzen des freien Butylethers verschoben sein sollten. Die Resonanz für die endständige CH₃-Gruppe bei ca. 1 ppm beispielsweise lässt sich nicht mehr beobachten. Mögliche Gründe für die erfolglose Synthese des Solvatokomplexes sind

einerseits der sterische Anspruch des langkettigen Ethers und andererseits die schwachen Donoreigenschaften von linearen, nicht chelatisierenden Ethern.

Nächster Ansatzpunkt zur Umgehung der Etherspaltung in Salzeliminierungsreaktionen war die Synthese von vollständig etherfreien Halogenido-Komplexen der Seltenerdmetalle. Wie bereits erwähnt sind Pyridin-Addukte des Seltenerdmetalltrichloride literaturbekannt.^[112] Insofern erschien es denkbar, dass auch tertiäre Amine Solvato-Komplexe mit Yttriumtrichlorid bilden. Deshalb wurde Yttriumtrichlorid in Triethylamin suspendiert und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt, um ein entsprechendes $[\text{YCl}_3(\text{Et}_3\text{N})_x]$ -Addukt darzustellen (Abbildung 35). Der Feststoff der Suspension wurde abfiltriert und mehrfach mit Diethylether gewaschen. Die NMR-spektroskopische Kontrolle (CD_2Cl_2) zeigte jedoch, dass sich der Feststoff sehr schlecht in Dichlormethan löste und die Resonanzen der löslichen Komponenten sich nicht zuordnen lassen. Anstelle der zwei erwarteten Signale bei ca. 1 ppm (CH_3) und ca. 3 ppm (CH_2) ließ sich lediglich eine Vielzahl schwacher Signale im Bereich von 0 bis 1.4 ppm beobachten. Es lässt sich vermuten, dass die Donoreigenschaften von nicht-zyklischen, nicht sp^2 -hybridisierten, sterisch anspruchsvollen Aminen nicht ausreichend sind um die polymere Struktur des Yttriumtrichlorids aufzubrechen.

Des Weiteren wurde die Darstellung von $[\text{YCl}_3(\text{tmeda})_x]$ ($x = 2$) anvisiert (TMEDA = Tetramethyldiamin). Hierbei handelt sich zwar ebenfalls um ein tertiäres Amin, allerdings wird TMEDA aufgrund seiner chelatisierenden Eigenschaft bereits des Öfteren als Deaggregations-Additiv in der Lithium-Chemie eingesetzt.^[132] Leider führte auch die Umsetzung von YCl_3 mit zwei Äquivalenten TMEDA in Dichlormethan zu keinem einheitlichen Produkt (Abbildung 35).

2.4.2 Darstellung von $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2]$ und $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$

Da sowohl die Synthesen von Solvatkomplexen des *n*-Butylethers als auch von Aminen nicht zu den gewünschten Produkten führten, wurde eine neue Strategie entwickelt. Als Syntheseziel sollte ein Yttriumtrichlorid-Präkursor mit Tri-*tert*-butylphosphanoxid als zusätzlichen Neutralliganden dargestellt werden. Der PtBu_3 -Substituent sollte dieser Verbindung eine extrem gute Löslichkeit sowohl in etherischen als auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol verleihen. In der Literatur wurden bereits Verbindungen des Typs $[\text{YCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ ^[133] und des Typs $[\text{YCl}_3(\text{L})_x]$ mit $\text{L} = \text{OPPh}_3$, OPMe_3 , OPPh_2Me , OAsPh_3 , OAsMe_3 beschrieben.^[134] Aufgrund der großen Oxophilie des Yttriums^[135] sollte ein derartiger Komplex aus YCl_3 problemlos herstellbar sein.

Zunächst wurde die scheinbar triviale Umsetzung von PtBu_3 zu OPtBu_3 nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[136] Doch weder die Umsetzung des Phosphans mit $\text{KI}/\text{H}_2\text{O}_2$ in einem $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch noch mit wässriger Natriumhypochloritlösung zeigten nach Aufarbeitung eine Verschiebungsänderung im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\delta_{\text{P}} = 63.0$ ppm (PtBu_3) zu laut Literatur erwarteten $\delta_{\text{P}} = 41.0$ ppm (OPtBu_3).^[137] Nach jeder Umsetzung wurde zwar ein farbloser Feststoff (Edukt ist eine farblose Flüssigkeit) erhalten, jedoch zeigte die Verbindung eine Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum von ca. $\delta_{\text{P}} = 63.0$ ppm. Um zu beweisen, dass es sich um das gewünschte Produkt mit einer nahezu identischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt handelt, wurde die Existenz

der Zwischenstufe $(\text{ClPtBu}_3)^+\text{Cl}^-$ per ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle detektiert (Abbildung 36). Bei der Umsetzung von PtBu_3 mit NaOCl entsteht zunächst selektiv $(\text{ClPtBu}_3)^+\text{Cl}^-$ mit einer Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 120.5$ ppm in H_2O . Dieser Wert liegt im typischen Signalbereich für Halogenphosphoniumionen.^[138] Durch Hydrolyse mit KOH und anschließender Extraktion mit Dichlormethan entstand das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoffes mit einer unerwarteten chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 62.7$ ppm (C_6D_6 mit 85% Phosphorsäure als interner Standard) im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 36). Damit ist der in der Literatur^[137] angegebene Wert für OPtBu_3 widerlegt.

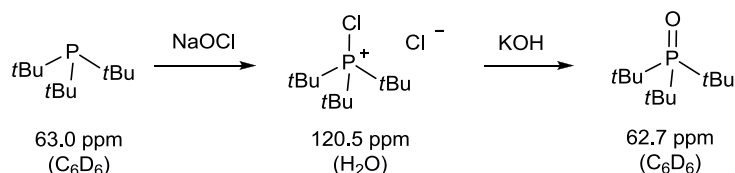
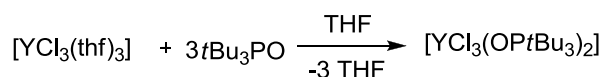


Abbildung 36: Darstellung von OPtBu_3 und chemischen Verschiebungen des Edukts, der Zwischenstufe und des Produktes im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Das Produkt konnte eindeutig mittels EI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Neben dem M^+ -Peak bei einem M/Z -Verhältnis von 218 weist das Produkt charakteristische Fragmentationenpeaks auf: 162 ($\text{O}=\text{PtBu}_2^+$), 106 ($\text{O}=\text{PHtBu}^+$) und 57 (tBu^+). In der nächsten Stufe wurden drei Äquivalenten Tri-*tert*-butylphosphinoxid mit $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF bei RT umgesetzt. Es wurde angenommen, dass analog zur literaturbekannten Verbindung $[\text{YCl}_3(\text{OPPh}_3)_3]$ drei Phosphinoxid-Liganden benötigt werden. Bemerkenswerterweise löste sich Yttriumtrichlorid bei Zugabe einer Lösung von Tri-*tert*-butylphosphinoxid in THF sofort. Aus dieser Beobachtung folgte, dass ein Ligandenaustausch zwischen THF und Tri-*tert*-butylphosphinoxid stattgefunden haben muss, da das THF-Addukt des Yttriumtrichlorids bei RT in THF schwerlöslich ist. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle bestätigt eine Umsetzung zu zwei Spezies mit Resonanzen bei $\delta_{\text{P}} = 75.5$ ppm (60%) und 93.0 ppm (10%), zudem befinden sich noch 30% freies Phosphinoxid in der Lösung. Die Verunreinigung bei $\delta_{\text{P}} = 93.0$ ppm und das Edukt lassen sich mit Et_2O extrahieren. Obwohl das Produkt $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_x]$ (**5**) in hoher Reinheit gewonnen werden kann, lässt sich feststellen, dass die Ausbeute mit 20% sehr gering ist, da der Komplex **5** eine relativ gute Löslichkeit in Diethylether besitzt. Da ungefähr ein Äquivalent OPtBu_3 aus der 3:1-Umsetzung verbleibt, lässt sich bereits schlussfolgern, dass das Yttrium-Zentralatom aufgrund des sterischen Anspruches der *t*Bu-Gruppen in **5** im Vergleich zu den Phenyl-Gruppen im OPPh_3 maximal zwei neutrale Coliganden neben den drei Chloro-Liganden trägt. Diese Annahme wurde durch EI-Massenspektrometrie mit einem Molekülionenpeak bei einem M/Z -Verhältnis von 632 gefestigt. Zudem bestätigte die CHN-Analyse dieses Ergebnis mit sehr geringen Abweichungen von 0.02 bis 0.04% der gefundenen Werte von den berechneten. Zusätzlich konnte eine Chloranalyse als weitere analytische Methode die Existenz der Verbindung **5** $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2]$ in dieser Zusammensetzung beweisen.



Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine Umsetzung des $[\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ mit drei Äquivalenten Tri-*tert*-butylphosphinoxid möglich ist. Dies ist insbesondere interessant, da keine Donormoleküle wie Ether, Amine oder Pyridin in der Lage sind, Kristallwasser aus dem Yttriumtrichlorid-Hydrat-Komplex zu verdrängen.^[112] Einzig analoge Coliganden wie Ph_3PO zeigen in der Umsetzung mit $[\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ ähnliche Donorfähigkeiten.^[133,134] Einkristalle, gewonnen aus Et_2O bei -30°C , eines solchen Versuches zeigen jedoch, dass Verbindung **6** gebildet wird, in der ein zusätzliches Wassermolekül in der Koordinationsphäre des Yttrium-Atoms verbleibt (Abbildung 37).

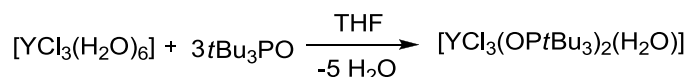


Abbildung 37: Darstellung von $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**) ohne vorherige Entwässerung des Hexahydrats.

Ähnliche Beobachtungen konnten schon 1969 bei analogen Verbindungen des Typs $[\text{SECl}_3(\text{OPPh}_3)_x(\text{H}_2\text{O})]$ mit $x = 3, 4$ gemacht werden.^[139] Jedoch wurden diese Verbindungen lediglich elementaranalytisch charakterisiert.

In Abbildung 38 ist die Molekülstruktur von $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{OPtBu}_3$ (**6**) dargestellt, in Tabelle 3 sind relevante Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Protonen des Wassermoleküls wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Das Yttriumatom ist oktaedrisch von dem Ligandenregime umgeben, wobei die beiden sterisch anspruchsvollen OPtBu_3 -Liganden die axialen Positionen besetzen ($\angle(\text{O3}-\text{Y1}-\text{O2}) = 174.9^\circ$). Eine nahezu lineare Verlängerung der senkrechten Achse über die axialen Sauerstoffatome hinweg zu den entsprechenden Phosphoratomen zeigt sich in den Winkeln $\angle(\text{P1}-\text{O2}-\text{Y1})$ mit $175.6(4)^\circ$ und $\angle(\text{P2}-\text{O3}-\text{Y1})$ mit $174.9(5)^\circ$. Ähnliche Winkel lassen sich in den analogen oktaedrischen Verbindungen des Typs $[\text{Y}(\text{X})_2(\text{OPPh}_3)_4]\text{X}$ beobachten ($172.2(2) \text{ \AA}$ für $\text{X} = \text{Cl}$; $175.5(3) \text{ \AA}$ für $\text{X} = \text{Br}$).^[134]

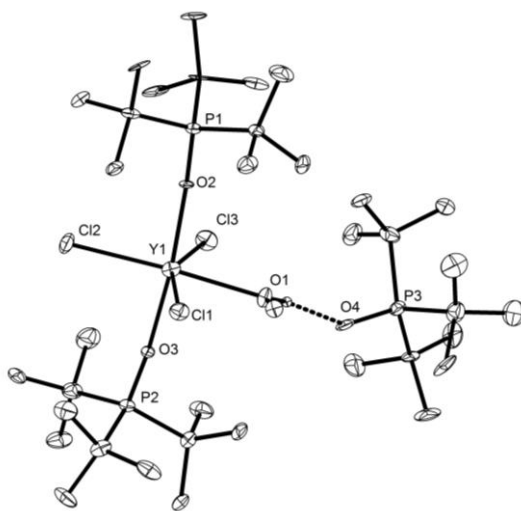


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2(\text{OPtBu}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**).

Die drei Chloratome bilden gemeinsam mit dem Sauerstoffatom des H₂O-Moleküls die Äquatorialebene des Oktaeders. Die Winkel sind mit 101.61(9)° ($\angle(\text{Cl3-Y1-Cl2})$) und 102.55(9)° ($\angle(\text{Cl2-Y1-Cl1})$) einem rechten Winkel gegenüber deutlich aufgeweitet. Die Winkel $\angle(\text{O1-Y1-Cl3})$ und $\angle(\text{O1-Y1-Cl1})$ liegen dagegen mit 80.91(18)° bzw. 74.90(17)° deutlich unter 90°C.

Die Y-O-Bindungslängen der Verbindung **6** liegen mit Werten von 2.233(7) Å ($d(\text{Y1-O3})$) bzw. 2.242(7) Å ($d(\text{Y1-O2})$) im Bereich der Y-O-Bindungslängen bekannter OPPh₃-Addukte von Yttriumhalogeniden (ca. 2.2 Å).^[134] Die P-O-Bindungslängen der koordinierten OPtBu₃-Liganden entsprechen, mit Werten zwischen 1.496(7) Å ($d(\text{P1-O2})$) und 1.505(7) Å ($d(\text{P2-O3})$), denen in $[\text{Y}(\text{X})_2(\text{OPPh}_3)_4]\text{X}$ (1.501(4) Å bis 1.507(4) Å für X = Cl, Br). Im nicht koordinierten OPtBu₃ ist die P-O-Bindung hingegen mit 1.590(12) Å verlängert.^[137]

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2(\text{OPtBu}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (6**).**

Abstände / Å		Winkel / °	
Y1-O3	2.233(7)	O3-Y1-O2	174.9(3)
Y1-O2	2.242(7)	O3-Y1-O1	90.7(2)
Y1-O1	2.369(8)	O2-Y1-O1	94.4(3)
Y1-Cl3	2.596(2)	O3-Y1-Cl3	89.60(16)
Y1-Cl2	2.603(3)	O1-Y1-Cl3	80.91(18)
Y1-Cl1	2.652(2)	O1-Y1-Cl1	74.90(17)
P2-O3	1.505(7)	Cl3-Y1-Cl2	101.61(9)
P3-O4	1.486(7)	Cl2-Y1-Cl1	102.55(9)
P1-O2	1.496(7)	P1-O2-Y1	175.6(4)
		P2-O3-Y1	174.9(5)

Obwohl OPtBu als Ligand einen größeren sterischen Anspruch besitzt als H₂O, ist die Y-O-Bindungslänge des Zentralatoms zum OPtBu₃-Liganden mit Werten von $d(\text{Y1-O2}) = 2.242(7)$ Å und $d(\text{Y1-O3}) = 2.233(7)$ Å kürzer als die Y-O-Bindungslänge zum Wassermolekül. Diese liegt mit $d(\text{Y1-O1}) = 2.369(8)$ Å im Bereich für Y-O-Bindungslängen in Aqua-Komplexen des Yttriums wie z.B. $[\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})]$ mit 2.290(13) Å und 2.417(13) Å.^[140]

2.5 Versuche zur Darstellung von *CpSiNP-CG*-Komplexen des Chroms

2.5.1 Versuche zur Darstellung eines *CpSiNP-CG*-Benzyl-Komplexes des Chroms

Die Reaktivität der neuen Ligandenklasse *CpSiNP* sollte gegenüber anderen Metallen wie z.B. Cr³⁺ getestet werden. Zum einen ist die stabilste Oxidationsstufe von Chrom genau wie bei den Seltenerdmetallen(III)^[141] und zum anderen werden Chromkomplexe schon erfolgreich in der Olefinpolymerisation eingesetzt. Großtechnisch produzieren die prominenten PHILLIPS-Katalysatoren, die auf Chromoxid basieren, etwa ein Drittel des weltweit produzierten

Polyethylens. Damit gehören sie neben den ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren^[142] auch heutzutage noch zu den bedeutendsten Olefinpolymerisations-Katalysatoren der chemischen Industrie.^[143]

Während der rasanten Entwicklung des Cyclopentadienyl-Ligandens (Cp) in der Übergangsmetallchemie,^[144] konnten auch erste Cp-basierte Chrom-Komplexe von THEOPOLD entwickelt werden. Die neutralen Halbsandwich-Alkyl- oder -Benzyl-Komplexe zeigten zunächst keinerlei Aktivität in der Polymerisationskatalyse.^[145,146] Die Aktivierung dieser Verbindungen mit z.B. MAO, Boranen oder Boraten zu einer kationischen Spezies führte allerdings mehrfach zur erfolgreichen Anwendung in der Polymerisation von Olefinen.^[147]

Fünf Jahre nach der Entwicklung der ersten *Constrained-Geometry*-Komplexe^[110] der Gruppe 3 und 4 wurde die Chrom-Chemie ebenfalls von THEOPOLD auf das klassische *CpSiN*-Ligandsystem ausgeweitet.^[148] Die gängigste Synthesemethode zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen des Chroms ist die Salzeliminierung. Hierbei wird in der Regel von dem löslicheren $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ ausgegangen. Durch eine weitere Umsetzung mit den gewünschten Alkali-Alkylen, -Benzylen oder -Amiden lassen sich die Chloro-Spezies derivatisieren. Damit konnten verschieden modifizierte CGCs des Chroms dargestellt werden, wobei deren Anzahl immernoch überschaubar ist.^[149] An dieser Stelle seien drei Beispiele hervorgehoben: Zum Einem die *CpP(III)N-CG*-Komplexe des Chroms von KOTOV *et al.*,^[150] zum Zweiten ganz aktuell dargestellte *CpP(+V)N-CG*-Komplexe des Chroms von NEUWALD^[151] und zum Schluss die *CpSiN*-Imidazolin-2-Imin-Komplexe des Chroms von TAMM mit einem ebenso extrem basischen Stickstoff-Donor.^[91] All diese Komplexe zeigen hohe Aktivitäten in der Ethenpolymerisation.

Motiviert durch das Anwendungspotential von CG-Komplexen des Chroms, wurde der Ligand **L1-H** mit $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ in einer Eintopfsynthese mit drei Äquivalenten BnK umgesetzt. Die klassische Salzeliminierungsreaktion wird in diesem Fall direkt mit einer Derivatisierung kombiniert und lehnt sich damit an die Methode zur Darstellung von *CpPN-CGCs* des Chroms von NEUWALD an.^[151] Das Benzyl-Anion der zwei zusätzlichen Äquivalente BnK soll die Chlorido-Liganden substituieren und die Verbindung direkt in ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Benzyl-Derivat überführen (Abbildung 39).

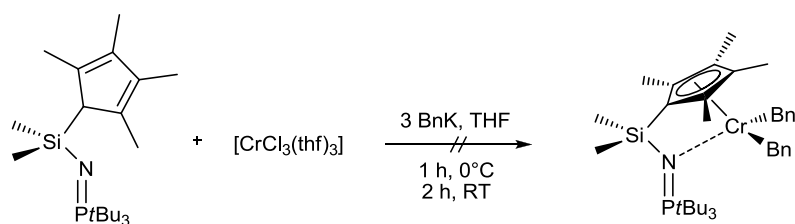


Abbildung 39: Versuch zur Darstellung von $[\text{L1Cr}(\text{Bn})_2]$

Nach der Zugabe von BnK zur Reaktionsmischung bestehend aus **L1-H** und $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ bei 0°C in THF verfärbte sich die Suspension von Rot nach Grün, wobei ein grüngelber Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und das Lösungsmittel vom Zentrifugat abgetrennt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstandes ist das Signal von **L1-H** vorhanden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind lediglich Signale im diamagnetischen Bereich zu beobachten. Die Salzeliminierungsreaktion des *in situ* erzeugten Kaliumsalzes **L1-K** mit *in situ* erzeugtem $[\text{CrCl}(\text{Bn})_2(\text{thf})_x]$ scheint langsamer zu verlaufen als die Reaktion des stark basischen **L1-K** mit dem Lösungsmittel THF. Des Weiteren könnte auch die dreifache Substitution der Liganden am Chromtrichlorid schneller verlaufen als die Deprotonierung des Liganden **L1-H**. Demzufolge wäre eine kurzzeitige Tribenzylspezies des Chroms denkbar, welche allerdings instabil ist.^[152] Der Zerfall dieser Verbindung könnte schneller verlaufen als die weitere Toluoleliminierung mit **L1-H**. Somit wäre unumgesetzter Ligand in der Reaktionslösung vorhanden. Eine Eintopfsynthese mit direkter Derivatisierung lieferte hierbei zuviel Möglichkeiten für eine unstöchiometrische Umsetzung aller Komponenten.

2.5.2 Unerwartete oxidative Dimerisierung des *CpSiNP*-Liganden durch $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$

Aus den in Kapitel 2.5.1 angesprochenen Gründen sollte nun zunächst die isolierte Verbindung **L1-K** auf dem klassischen Weg mit $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ zum Chloro-Komplex umgesetzt werden.

In einem Versuch wurde eine Lösung von **L1-H** in THF mit festem Benzylkalium bei 0°C versetzt. Die Suspension verfärbte sich von Rot nach Gelb und wurde langsam auf RT gebracht, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Feinvakuum entfernt und der entstandene Feststoff mit Hexan gewaschen um Reste an **L1-H** zu entfernen. Das entstandene Kaliumsalz des Liganden wurde bei 0°C in THF suspendiert und zu einer Suspension von $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF bei 0°C hinzugefügt. Es kam zum Farbumschlag von Violett nach Blaugrün. Dies indiziert in der Regel einen Erhalt der Oxidationsstufe des Chroms mit einer Änderung der Koordinationsphäre.^[151] Nach 30 min. wurde das Lösungsmittel bei 0°C entfernt, um eine Zersetzung in Lösung bei RT zu vermeiden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ließ sich kein Signal mehr beobachten. Dies spricht für die Bildung mindestens einer paramagnetischen Spezies, in der kein freier Ligand mehr enthalten ist. Es konnten grünscheinende Kristalle aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -30°C erhalten werden, die sich bei RT sehr gut in Dichlormethan lösten. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass sich anstelle des erwarteten *Constrained-Geometry*-Komplexes des Chroms durch eine überraschende oxidative C-C-Kupplung ein Dimer aus zwei Ligandeneinheiten gebildet hatte (Abbildung 40). Die Verbindung konnte leider nicht für weitere Analytik reproduziert werden.

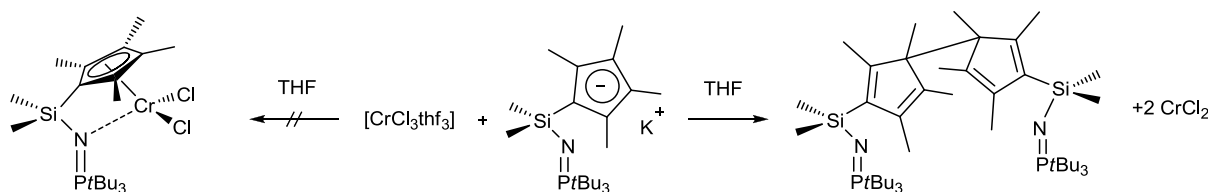


Abbildung 40: Oxidative Dimerisierung von **L1-H** zu **(L1)₂**.

In Abbildung 41 ist die Molekülstruktur von $(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)_2$ (**L1**)₂ dargestellt, in Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die Verbindung (**L1**)₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Bindungsabstände P1-N1 und P2-N2 betragen 1.528(5) Å und 1.540(4) Å und sind somit nahezu identisch mit den Bindungslängen des Liganden **L1-H** (1.541(14) Å). Ebenso sind sie vergleichbar mit der P-N-Bindungslänge in Iminophosphoran-Verbindungen wie $Me_3SiNPtBu_2(2-C_6H_4Ph)$ 1.531 Å^[153] oder $1,3-(Me_3SiNPtBu_2CH_2)-C_6H_4$ 1.538 Å bzw. 1.531 Å.^[154]

Die Werte für die N-Si-Bindungslängen betragen 1.670(5) Å (d(N1-Si1)) und 1.666(5) Å (d(N2-Si2)).^[107] Die üblichen Bindungslängen für reine Si-N-Einfachbindung liegen allerdings bei 1.8 Å; d.h. ein partieller Doppelbindungscharakter ist wie in **L1-H** (d(Si-N) = 1.652(14) Å) vorhanden. Die Bindungswinkel $\angle(P1-N1-Si1) = 172.3(3)^\circ$ und $\angle(P2-N2-Si2) = 172.9(3)^\circ$ sind gegenüber dem Wert für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom ($\angle 120^\circ$) stark aufgeweitet, aber ebenso vergleichbar mit dem P-N-Si-Winkel von **L1-H** ($\angle(P1-N1-Si1) = 166.00(10)^\circ$) und der Referenzverbindung $1,3-(Me_3SiNPtBu_2CH_2)-C_6H_4$ mit 165.05° bzw. 175.12° .

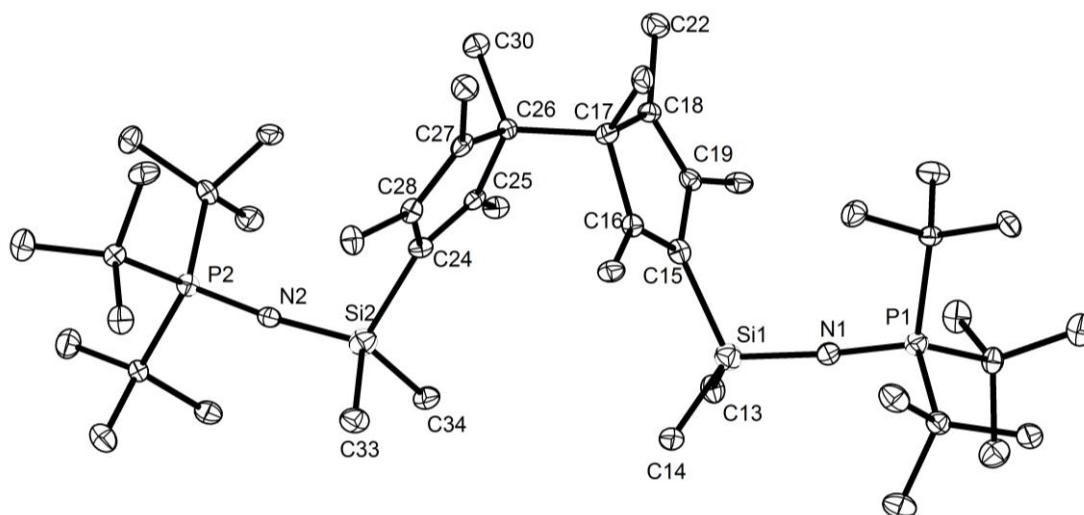


Abbildung 41: Molekülstruktur von $(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)_2$ (**L1**)₂.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° von $(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)_2$ (**L1**)₂.

Abstände / Å		Winkel / °	
P1-N1	1.528(5)	P1-N1-Si1	172.3(3)
Si1-N1	1.670(5)	P2-N2-Si2	172.9(3)
P2-N2	1.540(4)	N1-Si1-Cp _{Zentroid}	109.147(152)
Si2-N2	1.666(5)	N2-Si2-Cp _{Zentroid}	111.039(167)

Obwohl diese Salzeliminierungsreaktion nicht den gewünschten *Constrained-Geometry*-Komplex des Chroms lieferte, lassen sich doch recht interessante Aussagen über die elektronischen Eigenschaften des Liganden **L1-H** machen. Bei der Verbindung (**L1**)₂ handelt es sich nach bestem Wissen des Autors um das erste Beispiel für ein Dimer eines tetramethylsubstituierten Cyclopentadienylsilyl-Liganden. Zudem ist es das erste Beispiel für eine oxidative Kupplung eines sterisch anspruchsvollen *CpSiN*-Liganden in Anwesenheit von

Cr(III), was für den elektronenreichen Charakter des Anions **L1**[−] spricht. Prinzipiell lässt sich ein Mechanismus mit einem *CpSiN*-Radikal als Übergangszustand formulieren (Abbildung 42). Zwei dieser Spezies könnten dann zum isolierten Produkt (**L1**)₂ dimerisieren. Eine nicht beobachtete Zwischenstufe könnte ein kurzlebiger *Constrained-Geometry*-Komplex des Chroms sein, der unter Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) in ein *CpSiN*-Radikal zerfällt.

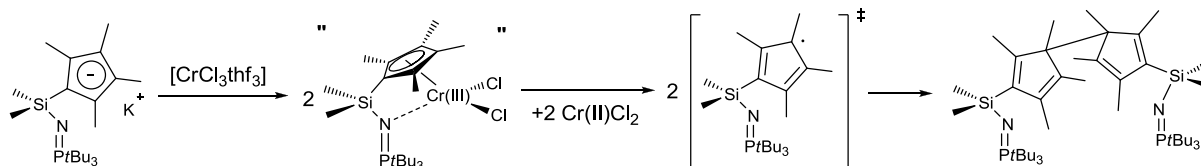


Abbildung 42: Postulierter Mechanismus der oxidativen Dimerisierung zu Verbindung (**L1**)₂.

Ein vergleichbarer Mechanismus wurde bereits für die Darstellung von (C₅Me₄H)₂ ausgehend von C₅Me₄HK und HgCl₂ postuliert.^[155] Der dort vorgeschlagene Weg ist in Abbildung 43 zu sehen. Zunächst wird die Bildung des (C₅Me₄)₂Hg angenommen, welches unter Reduktion zu elementarem Quecksilber und zweier Cp-Radikale zerfällt. Im Anschluss lagert das instabile sekundäre Radikal unter Bildung des stabileren tertiären Radikals um. Zwei dieser Spezies dimerisieren direkt zu (C₅Me₄H)₂, welches NMR-spektroskopisch und kristallographisch identifiziert wurde.

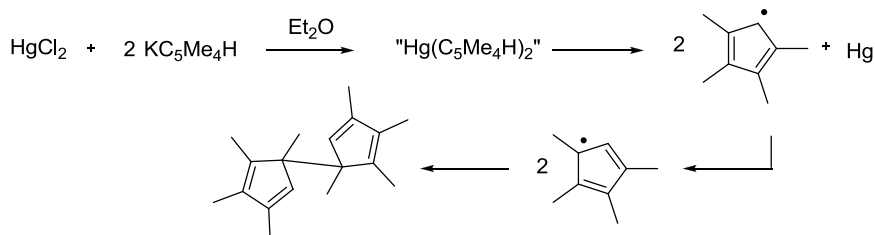


Abbildung 43: Postulierter Mechanismus der oxidativen Dimerisierung von [C₅Me₄H][−] zu (C₅Me₄H)₂.

Sechs Jahre zuvor wurde diese Verbindung, welche als Octamethyldihydropentafulvalen bezeichnet wird, bereits durch die Umsetzung von Tetramethylcyclopentadienyllithium mit CuCl₂ wie auch durch die Reaktion von stannyltem Cyclopentadien in Anwesenheit von PdBr₂ beobachtet.^[156]

2.6 Reaktivitätsstudien mit einem *CpSiNP*-Aryl-Komplex des Yttriums

Während kationische Spezies der Gruppe 4 und der späten Übergangsmetalle schon seit drei Jahrzehnten in einer größeren Fülle bekannt sind,^[126,157] beschränkt sich die Forschung kationischer Alkyl-Komplexe der Gruppe 3 und der Lanthanoide bisher auf eine kleinere Anzahl an Beispielen.^[158]

Prinzipiell werden kationische Cp-basierte SE-Alkyl-Spezies durch die Umsetzung eines Halbsandwich-bis-(alkyl)-Komplexes mit einem Äquivalent eines Perfluorarylborans wie BCF oder eines Perfluorarylborats wie [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] oder [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄] hergestellt.^[159] Da kationische SE-Alkyl-Spezies sich als exzellente Katalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation einer Vielzahl an Olefinen wie Ethen, 1-Hexen, Styrol,

Norbonen, Dicyclopentadien und Isopren etablierten haben, haben sie das Interesse der chemischen Industrie geweckt. Eine umfassende Beschreibung ihrer Darstellungsmethoden und ihrer katalytischen Anwendungsgebiete gibt ein Übersichtsartikel aus dem Jahre 2006 von HOU.^[160]

Obwohl für ihre Anwendung die katalytisch aktive kationische SE-Spezies gar nicht erst isoliert, sondern *in situ* erzeugt wird, zeigte sich häufig, dass bei stöchiometrischen Umsetzungen der CG-SE-Alkyl-Komplexe mit Perfluorarylboraten isolier- und charakterisierbare kationische Spezies generiert werden können.^[158] Anhand dieser analytischen Daten lassen sich Struktur-Wirkungsbeziehungen beurteilen. Aus diesem Grund lag es nahe einige Testreaktionen mit dem vollständig charakterisierten $[\mathbf{L1Y}(\text{dmba})_2]$ unter Verwendung verschiedenen Cokatalysatoren durchzuführen.

Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass erst 2007 die ersten kationischen SE-Aryl-Komplexe durch OKUDA dargestellt wurden.^[161] Nach bestem Wissen des Autors ist zudem bisher noch kein Beispiel in der Literatur bekannt, in dem ein chelatisierender Aryl-Ligand von einem SE-Zentralatom abstrahiert wurde.

Es wurden stöchiometrische Umsetzungen des *CpSiNP*-Aryl-Komplexes $[\mathbf{L1Y}(\text{dmba})_2]$ mit den gängigen Cokatalysatoren $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im NMR-Maßstab durchgeführt (Abbildung 44). Als Lösungsmittel wurde zunächst C_6D_6 verwendet. Es zeigte sich allerdings, dass die generierte Spezies in C_6D_6 ein unlösliches Öl bildete.

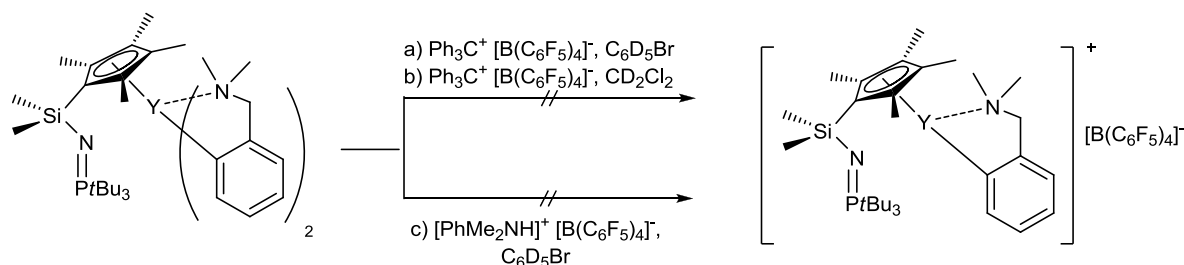


Abbildung 44: Versuche zur Darstellung kationischer Spezies im NMR-Maßstab.

So wurde im ersten Ansatz (a in Abbildung 44) $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ als Lösungsmittel gewählt, da es ein gutes Lösungsmedium für polare Verbindungen darstellt, gegenüber Alkyl-Komplexen inert ist und nur über ein geringes Koordinationsvermögen verfügt. In der *Glovebox* wurde zu einer Lösung von $[\mathbf{L1Y}(\text{dmba})_2]$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ langsam unter Schwenken eine Suspension von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Bildung mehrerer Produkte gleichen Integrals ($\delta/\text{ppm} = 69.9, 69.5, 52.0, 38.6$).

Da diese Umsetzung sehr unselektiv verlief, was sich eventuell auf die mäßige Löslichkeit des Borats in Brombenzol zurückführen lässt, wurde das Lösungsmittel erneut variiert. Eine Umsetzung in CD_2Cl_2 (b in Abbildung 44) führte zu zwei Produkten mit einer chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 69.1 ppm (55%) und 48.8 ppm (45%). Da sich das ^1H -NMR-Spektrum jedoch nicht interpretieren ließ, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Die schlechte Löslichkeit des kationischen Produktes in Benzol wurde genutzt, um benzollösliche Verunreinigungen zu entfernen, die einer Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums entgegenwirkten. Der Rückstand wurde im Feinvakuum getrocknet und erneut in CD_2Cl_2 aufgenommen. Zwar konnte die Spezies mit einer chemischen Verschiebung im ^{31}P -

NMR-Spektrum bei 69.2 ppm isoliert werden, jedoch zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum (Dublett mit $^3J_{\text{HP}} = 14.80 \text{ Hz}$), dass es sich lediglich um HNPtBu_3 handelte.

Da die Verwendung von Dichlormethan zur Zersetzung des Komplexes $[\text{L1Y}(\text{dmba})_2]$ und zudem zu der Spaltung der Si-N-Bindung des Liganden **L1-H** führte, wurde bei einer dritten Syntheseroute (c in Abbildung 44) erneut $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ verwendet. Des Weiteren sollte nun das Ammonium-Borat $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eingesetzt werden, welches durch eine Protonierung einen Aryl-Substituenten aus der Koordinationsphäre des Yttriumatoms entfernen sollte. Diese Methode sollte schneller verlaufen als die Abstraktion eines sterisch anspruchsvollen chelatisierenden Aryl-Liganden durch ein $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Umsetzung zeigte jedoch die Bildung mehrerer Produkte gleichen Integrals ($\delta/\text{ppm} = 71.2, 70.7, 63.9, 50.3$). Da der Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen- und der Aryl-Ligand aufgrund ihrer ähnlichen Basizität um das zur Verfügung gestellte Proton konkurrieren, ist diese Methode zur selektiven Abspaltung des Aryl-Liganden für Seltenerdmetall-Komplexe des Typs $[(\text{CpSiNP})\text{SE}(\text{dmba})_2]$ ebenfalls ungeeignet. Das mögliche Potential zum erfolgreichen Einsatz in der Katalyse unter den üblichen Bedingungen scheint damit in Frage gestellt zu sein.

Des Weiteren sollte die Reaktivität von $[\text{L1Y}(\text{dmba})_2]$ gegenüber protischen Substraten wie Aminen getestet werden. In der Umsetzung mit Et_2NH in Toluol wurde nach einer Stunde eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle durchgeführt, wobei lediglich das Signal des Edukts zu verzeichnen war. Aufgrund der zu geringen kinetischen Basizität des Aryl-Liganden konnte auch nach 4 h bei 55°C kein Produktsignal detektiert werden, sondern nur die langsame Bildung des freien Liganden **L1-H** (32.7 ppm 20% im ^{31}P -NMR-Spektrum).

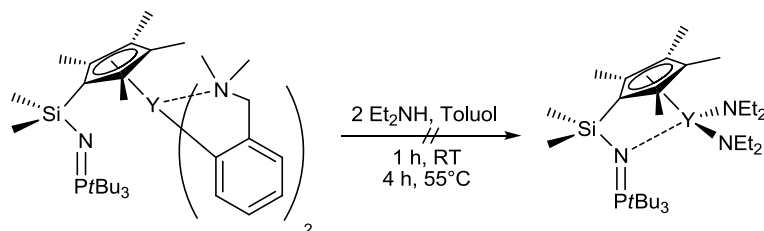


Abbildung 45: Versuch zur Darstellung von *CpSiN*-Amido-Spezies.

In Kapitel I konnte gezeigt werden, dass die *CpSiNP*-Liganden mit einem superbasischen Stickstoffatom in der Lage sind, Komplexverbindungen mit Seltenerdmetallen einzugehen. Eine Darstellung eines *Constrained-Geometry*-Komplexes, indem der Ligand in einem $\eta^5:\eta^1$ -Modus koordiniert, konnte bisher nicht bewiesen werden. In folgenden Arbeiten wurde sich auf die Entwicklung eines neuen Ligandensystems, basierend auf Cyclopentadienylidenphosphoranen, konzentriert.

3 Literatur

- [1] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 102. Auflage, 814.
- [2] H.R. Allcock, R.L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4216-4217.
- [3] J. Liebig, F. Wöhler, *Ann. Chem.* **1834**, 11, 139-150.
- [4] R. Schenk, G. Römer, *Chem. Ber.* **1924**, 57, 1343-1355.
- [5] J.H. Gladstone, J.D. Holmes, *J. Chem. Soc., London* **1864**, 17, 225.
- [6] H.N. Stokes, *Chem. Ber.* **1895**, 28, 437-429.
- [7] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646.
- [8] C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 10, 1659-1664.
- [9] M. Alajarín, C. Conesa, H.S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1811-1814.
- [10] M.W.P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1248-1261.
- [11] H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 483-486.
- [12] Y.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406.
- [13] P. Molina, M.J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, 1197-1198.
- [14] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [15] a) E.F.V. Striven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 297-368. b) F.P. Cossio, C. Alonso, B. Lecea, M. Acerbe, G. Rubiales, F. Palacios, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2839-2847.
- [16] a) P. Molina, M.J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, 1197-1198. b) H. Stolzenberg, B. Weinberger, W.P. Fehlhammer, F.G. Pühlhofer, R. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 21, 4263-4271. c) T.W. Chiu, Y.H. Liu, K.M. Chi, Y.S. Wen, K.L. Lu, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6425-6430.
- [17] a) D.G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339-1374. b) A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J.M. Molina, M.R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8461-8471. c) D.B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4307-4313.
- [18] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707-726.
- [19] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103-169.
- [20] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19-65.
- [21] M. Witt, H.W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1163-1181.
- [22] K. Weber, K. Korn, A. Schorm, J. Kipke, M. Lemke, A. Khvorost, K. Harms, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 744-754.
- [23] a) R.E. von Haken Spence, S.J. Brown, R.P. Wurz, D. Jeremic, D.W. Stephan, PCT Int. Appl. WO 2000-CA978 20000824, CA 99-2282070 D, **2001**. b) F. Guérin, C. Beddie, D.W. Stephan, R.E. von Haken Spence, R. Wurz, *Organometallic* **2000**, 20, 3466-3471. c) D.W. Stephan, F. Guerin, R. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 11, 2046-2048. d) W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guerin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wie, R.E. von Haken Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D.G. Harrison, *Organometallics* **2003**, 22, 1937-1947.
- [24] F. Guérin, J.C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallic* **2000**, 19, 2994-3000.
- [25] V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283-315.
- [26] S.J. Brown, X. Gao, D.G. Harrison, I. McKay, L. Koch, Q. Wang, W. Xu, R.E. von Haken Spence, D.W. Stephan, PCT Int. Appl. **2000**, WO 2000005238 A1.
- [27] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lüken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 159-166.
- [28] J.E. Kickham, F. Guérin, J.C. Stewart, E. Urbanska, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 1175-1182.
- [29] S. Anfang, T. Gröb, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1853-1859.
- [30] T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 125-127.
- [31] S. Anfang, G. Seybert, K. Harms, G. Geiseler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1187-1192.
- [32] a) S. Agarwal, C. Mast, S. Anfang, M. Karl, K. Dehnicke, A. Greiner, *Polym. Prepr. (Polym. Division)* **1998**, 39, 414-415. b) P. Ravy, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromolecules* **2001**, 34, 8649-8653. c) T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, F. Weller, R. Palaniswami, A. Greiner, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4542-4544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 4373-4375. d) S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner,

- Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195-212. e) R. Palaniswamy, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2641-2647.
- [33] G.R. Giesbrecht, J.C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387-2393.
- [34] K. Kreischer, J. Kipke, M. Bauerfeind, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1023-1028.
- [35] L.K. Johnson, A.M.A. Bennett, S.D. Ittel, L. Wang, A. Parthasarathy, E. Hauptman, R.D. Simpson, J. Feldman, E.B. Coughlin, E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA, WO 9830609, **1998**.
- [36] P. Imhoff, J.H. Guelpen, K. Vrieze, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, C.J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 77-88.
- [37] a) M.W. Avis, M.E. van der Boom, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 263-276. b) M.W. Avis, C.J. Elsevier, J.M. Ernsting, K. Vrieze, N. Veldman, A.L. Spek, K.V. Katti, C.L. Barnes, *Organometallics* **1996**, *15*, 2376-2392. c) M.W. Avis, K. Vrieze, H. Kooijman, N. Veldman, A.L. Spek, C.J. Elsevier, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4092-4105. d) P. Imhoff, R. van Asselt, J.M. Ernsting, K. Vrieze, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, A.P.M. Kentgens, *Organometallics* **1993**, *12*, 1523-1536.
- [38] a) K. Aparna, M. Ferguson, R.G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726-727. b) Übersichtsartikel: R.G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158-169. c) R.G. Cavell, Q. Wang, R.P. Babu, A. Kasani, K. Aparna, *US 6476245 B1*, **2002**.
- [39] R.G. Cavell, R.P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805.
- [40] a) A. Kasani, R.P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1483. b) C.M. Ong, D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939-2940.
- [41] M.T. Gamer, S. Dehnen, P.W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230-4236.
- [42] a) M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2004**, *23*, 5540-5544. b) M.T. Gamer, P.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 123-127. c) M.T. Gamer, M. Rastetter, P.W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur.* **2005**, *11*, 3165-3172.
- [43] a) A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemps, L. Vu-Do, L. Boubekeur, X.F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2007**, 1502-1504. b) A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X.F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, *27*, 4380-4385. c) A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X.F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 1659-1667.
- [44] a) D.P. Mills, A.J. Woolees, J. McMaster, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Organometallics* **2009**, *28*, 6771-6776. b) D.P. Mills, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, *23*, 4547-4555. c) S.T. Liddle, D.P. Mills, B.M. Gardner, J. McMaster, C. Jones, W.D. Woodul, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3520-3522.
- [45] A. Buchard, R.H. Platel, A. Auffrant, X.F. Le Goff, P. Le Floch, C.K. Williams, *Organometallics* **2010**, *29*, 2892-2900.
- [46] R.G. Cavell, K. Aparna, R.P.K. Babu, Q.Y. Wang, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *189*, 137-143.
- [47] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [48] K.A. Rufanov, A.R. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- [49] J. Sundermeyer, K.A. Rufanov, A.R. Petrov, M. Elfferding, M. Winkensette, WO 2009068000 A2, **2009**.
- [50] a) L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947. b) C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, *25*, 4927-4930. c) P. Oulie, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 6793-6804.
- [51] S.J. Angyal, W.K. Wartburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492-2494.
- [52] Übersichtsartikel: E.D. Raczynska, M.K. Cyrański, M. Gutowski, J. Rak, J.F. Gal, P.C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91-106.
- [53] a) S. Patai, Z. Rappoport (eds). *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2, Wiley, **1991**. b) T. Ishikawa, T. Isobe, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 552-557. c) E. Palagianio, S. De Marino, L. Minale, R. Riccio, F. Zollo, M. Iorizzi, J.B. Carre, C. Debitus, L. Lucarain, J. Provost, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3675-3682.
- [54] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151-177.
- [55] H. Kessler, D. Leibfritz, C. Burk, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805-1820.
- [56] a) D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Géro, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1136-1137. b) D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2085-2090.

- [57] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651-5655.
- [58] a) K.B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4177-4182. b) A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362-2372. c) R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10928-10935.
- [59] A. Dworkin, R. Naumann, C. Seigfred, J.M. Karty, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7605-7616.
- [60] a) T.L. Davis, *Org. Synth.* **1927**, *7*, 46-48. b) A. Kampf, *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 1681-1684. c) F. Arndt, B. Rosenau, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 1248-1261.
- [61] a) C.R. Rasmussen, US 4414211, **1980**. b) M.M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 233-240.
- [62] H. Brederick, K. Brederick, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295.
- [63] C.R. Rasmussen, US. 4211867, **1980**.
- [64] C.A. Maryanoff, R.C. Stanzione, J.N. Plampin, J.E. Mills, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1882-1884.
- [65] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141.
- [66] a) K. Dehnicke, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 295-321 b) I. Pattison, K. Wade, B.K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 837-842. c) D.P. Fairlie, W.G. Jackson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 140-143. d) T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 347-356. e) D. Stalke, M.A. Paver, D.S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 428-429. f) J.L. Bear, Y. Li, B. Han, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1395-1398. Und Arbeiten, die darin zitiert werden.
- [67] F.T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253-2268.
- [68] Y. Zhou, G.P.A. Yap, D.S. Richeson, *Organometallics* **1998**, *17*, 4387-4391.
- [69] a) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 769-774. b) N. Kuhn, M. Göhner, M. Grathwohl, R. J. Wiethoff, G. Frenking, Y. Chen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 793-802.
- [70] M. Tamm, S. Randoll, T. Banheuser, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2004**, *7*, 876-877.
- [71] M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, *3*, 459-467.
- [72] a) S. Beer, C.G. Hrib, P.G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047-9051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890-8894. b) S. Beer, K. Brandhorst, C.G. Hrib, X. Wu, J. Grunenberg, P.G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 1534-1545.
- [73] J. Scott, F. Basuli, A.R. Fout, J.C. Huffman, D.J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8502-8505
- [74] T.K. Panda, A.G. Trambitas, T. Bannenberg, C.G. Hrib, S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5462-5472.
- [75] A. Trambitas, T.K. Panda, J. Jenter, P. Roesky, C.-G. Daniliuc, C. Hrib, P.G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2435-2446.
- [76] T.K. Panda, C.G. Hrib, P.G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2768-2773.
- [77] E. Lu, Y. Li, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4469-4471
- [78] E.M.A. Ratilla, N.M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427-4428.
- [79] a) W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1417-1422. b) N. de Vries, C.E. Costello, A.G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1348-1352. c) W.P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 829-833. d) R.S. Drago, R. Longhi, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14. e) R. Snaith, K. Wade, B.K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380-382.
- [80] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 997-1003.
- [81] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1583-1590.
- [82] D. Petrivic, T. Glöge, T. Bannenberg, C.G. Hrib, S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3472-3475.
- [83] D. Petrovic, C. G. Hrib, S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, *27*, 778-783.
- [84] D. Petrovic, T. Bannenberg, S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812-2822.
- [85] D. Petrovic, L.M.R. Hill, P.G. Jones, W.B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887-894.
- [86] J. Börner, U. Flörke, T. Glöge, T. Bannenberg, M. Tamm, M.D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *316*, 139-145.
- [87] S.-A. Filimon, C.G. Hrib, S. Randoll, I. Neda, P.G. Jones, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 691-699.

- [88] T.K. Panda, D. Petrovic, T. Bannenberg, C.G. Hrib, P.G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2236-2242.
- [89] A.G. Trambitas, T.K. Panda, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2156-2171.
- [90] T.K. Panda, C.G. Hrib, P.G. Jones, J. Jenter, P.W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270-4279.
- [91] S. Randoll, P.G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27, 3232-3239.
- [92] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [93] P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867-869.
- [94] P.N. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815 A2, **1991**.
- [95] a) J.A.M. Canich (Exxon), EP 0420436 A1, **1991**. b) R.E. LaPointe, R.K. Rosen, P.N. Nickias (Dow), EP 0495375A2, **1992**.
- [96] N.S. Hillesheim, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [97] K.J. Stone, R.D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849-1853.
- [98] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 213-220.
- [99] H. Schumann, M. Glanz, E.C.E. Rosenthal, H. Hemling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1865-1870.
- [100] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [101] F. Rampf, H.-C. Militzer (Bayer AG) EP 1354886 A1, **2003**.
- [102] a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646. b) K. Korn, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **1999**.
- [103] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [104] T. Stennett, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [105] T.W. Graham, J. Kickham, S. Courtenay, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 3309-3318.
- [106] E. Hollink, J.C. Stewart, P. Wei, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
- [107] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, **1995**, Anhang S. 1842.
- [108] E. Hollink, J.C. Stewart, P. Wei, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
- [109] D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1982**, 2085-2090.
- [110] a) P.J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867-869. b) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [111] P.J. Shapiro, W. Donald Cotter, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623-4640.
- [112] a) J.-S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 45-50. b) N. Hu, Y. Lin, Q. Shi, *Huaxue Xuebo* **1986**, 44, 388-390. c) W.J. Evans, D.G. Giarikos, J.W. Ziller, *Organometallics* **2001**, 20, 5751-5758. d) G.B. Deacon, N.M. Scott, B.W. Skelton, A.H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1945-1946.
- [113] A.E. Tschitschibabin, *Ber. deut. chem. Ges.* **1927**, 60, 1607-1617.
- [114] D. Robert, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2810-2819.
- [115] E. Kirillov, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 943-945.
- [116] analog zu: a) S.M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics* **1998**, 17, 786-788. b) S.M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660.
- [117] S. Arndt, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 73-75.
- [118] O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [119] L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8068-8073.
- [120] a) J. Sundermeyer, A.P. Petrov, O. Thomas, WO 2009067999, **2009**. b) A.R. Petrov, K.A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1212-1218. c) A.R. Petrov, O. Thomas, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2738-2746.
- [121] A.R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2008**.
- [122] M. Booiij, N.H. Kiers, A. Meetsma, J.H. Teuben, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *Organometallics* **1989**, 8, 2454-2461.
- [123] J.H. Teuben, M. Booiij, N.H. Kiers, H.J. Heeres, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-86.
- [124] A.L. Wayda, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* **1984**, 3, 939-941.
- [125] O. Thomas, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg **2008**.

- [126] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587-2598.
- [127] a) J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 45-53. b) J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Dalton Trans.* **1979**, 54-61. c) W.J. Evans, D.K. Drummond, J.-W. Grate, H. Zhang, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3928-3936. d) P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491-6493. e) W.J. Evans, M.S. Sollberger, S.I. Khan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 439-446. f) W.-J. Evans, T.P. Hanusa, J.-H. Meadows, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *Organometallics* **1987**, 6, 295-301. g) W.J. Evans, R. Dominguez, T.P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, 5, 1291-1295. h) K.H. den Haan, J.L. de Boer, J.H. Teuben, A.L. Spek, B. Kojić-Prodić, G.R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, 5, 1726-1733. i) W.J. Evans, D.K. Drummond, S.G. Bott, J.L. Atwood, *Organometallics* **1986**, 5, 2389-2391.
- [128] a) R.H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245-269. b) I.P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, 4, 177-200. c) M.L.H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1897-1910. d) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 100, 41-48.
- [129] a) Y. Mu, W.E. Piers, D.C. MacQuarrie, M.J. Zaworotko, V.G. Young, jr, *Organometallics* **1996**, 15, 2720-2726. b) X. Li, M. Nishiura, L. Hu, K. Mori, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13870-13882. c) G.M. Ferrence, A.J. Arduengo (III), A. Jockisch, H.-J. Kim, R. McDonald, J. Takats, *J. Alloys Compounds* **2006**, 418, 184-188.
- [130] M. Booi, N.H. Kiers, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1989**, 8, 2454-2461.
- [131] P. Magnus, G. Roy, *Synthesis* **1980**, 575-577.
- [132] N. Meyer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1304-1319.
- [133] E. Giesbrecht, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 925-947.
- [134] N.J. Hill, W. Levason, M.C. Popham, G. Reid, M. Webster *Polyhedron* **2002**, 21, 445-455.
- [135] S. Kolbayahshi, *Topics in Organometallic Chemistry – Lanthanides*, 2.Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1998**.
- [136] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [137] a) H.-U. Steinberger, B. Ziemer, M. Meisel, *Act Cryst.* **2001**, C57, 323-324. b) D. Rosenberg, W. Drenth, *Tetrahedron* **1971**, 27, 3893-3907.
- [138] M. Taylor, C. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 387-389.
- [139] J.V. Kingston, E.M. Kraukovits, R.J. Magee, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 485-489.
- [140] G.R. Willey, P.R. Meehan, P.a. Salter, W. Errington, *Polyhedron* **1996**, 15, 3193-3196.
- [141] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 102. Auflage, 1565-1566.
- [142] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Beil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426. b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545-553. c) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mozzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710.
- [143] J.P. Hogan, R.L. Banks, US 2825721, **1958**.
- [144] G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 243-296.
- [145] K.H. Theopold, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 263-270.
- [146] K.H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15-24.
- [147] a) B.J. Thomas, S.K. Noh, G.K. Schulte, S.C. Sendlinger, K.H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 893-902. b) G. Bhandari, Y. Kim, J.M. McFarland, A.L. Rheingold, K.H. Theopold, *Organometallics* **1995**, 14, 738-745. c) P.A. White, J. Calabrese, K.H. Theopold, *Organometallics* **1996**, 15, 5473-5475.
- [148] Y. Liang, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, K.H. Theopold, *Organometallics* **1996**, 15, 5284-5286.
- [149] a) A. Döhring, J. Göhre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, 19, 388-402. b) R. Emrich, O. Heinemann, P.W. Jolly, C. Kruger, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, 16, 1511-1513. c) K. Ogata, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Polym. Sci. A* **2002**, 40, 2759-2771.
- [150] V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, E. Aitola, T. Repo, D.A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 21-28.
- [151] a) B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**. b) B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Artikel in Arbeit*, **2011**.
- [152] a) G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1974**, 18, 664-667. b) D. Curran, G. John, WO 9116479 A1, **1991**.
- [153] T. W. Graham, J. Kickham, S. Courtenay, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 3309-3318.
- [154] E. Hollink, J.C. Stewart, P. Wei, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.

- [155] A. Grirrane, I. Resa, D. del Rio, A. Rodriguez, E. Alvarez, K. Mereiter, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4667-4676.
- [156] A. Bauer, H. Hilbig, W. Hiller, E. Hinterschwepfinger, F.H. Koehler, M. Neumayer, *Synthesis* **2001**, *5*, 778-782
- [157] a) M. Bochmann, *Dalton Trans* **1996**, 255-277. b) V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-316.
- [158] a) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22. b) W.E. Piers, D.J.H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 131-155. c) J. Gromada, J.F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410. d) S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339-354.
- [159] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [160] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114-3121.
- [161] P.M. Zeimentz, J. Okuda, *Organometallics* **2007**, *26*, 6388-6396.

Inhalt

Kapitel II: Cyclopentadienyliden-phosphorane CpPC	67
1 Einleitung	68
1.1 Phosphorylide: Cyclopentadienyliden-phosphorane	68
1.2 Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexe der Übergangsmetalle	70
1.3 CPC- und CpPCp-Komplexe	72
1.4 Konzept der neuen CpPC-Komplexe der Seltenerdmetalle	74
2 Ergebnisse und Diskussion der Ligandsynthese	76
2.1 [1,5]-sigmatrope Umlagerungen in Cyclopentadienyl-phosphonium-iodiden	76
2.2 Neue Cyclopentadienyliden-phosphorane	81
2.3 Optimierung der Synthese von $C_5H_4PPh_2Me$	86
2.4 Lithium-Cyclopentadienyliden-Methylen-phosphoniumdiylide	87
3 Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetalle ..	95
4 CpPC-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle	100
4.1 CpPC-Aryl-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle	100
4.1.1 Darstellung von $[(C_5Me_4PR_2CH_2)Y(dmba)_2]$	100
4.1.2 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4PPh_2CH_2)Lu(dmba)_2]$	102
4.2 CpPC-Amido-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle	103
4.2.1 $[(C_5Me_4PMe_2CH_2)SE(hmds)_2]$ -Komplexe der Seltenerdmetalle	103
4.2.2 Planarchirale $[(C_5H_3tBuPMe_2CH_2)SE(hmds)_2]$ -Komplexe	111
4.2.3 Variation des Ligandenregimes am Lanthan	117
4.2.4 Reaktivitätsstudien mit $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)SE(hmds)_2]$	120
4.3 CpPC-Halogenido-Constrained-Geometry-Komplexe der Seltenerdmetalle	122
4.3.1 Darstellung von $[(C_5Me_4PMe_2CH_2)YCl_2]_2$	123
4.3.2 Darstellung neuer Amido-Halogenido-Präkursoren der Seltenerdmetalle	125
4.3.3 Darstellung von $[(C_5Me_4PR_2CH_2)LaBr(hmds)]$	128
4.3.4 Darstellung von $[(C_5Me_4PMe_2CH_2)_2LaBr]$	129
4.4 CpPC-Alkyl- und -Alkyliden-Constrained-Geometry-Komplexe	133
4.4.1 CpPC-Komplexe des Samariums	133
4.4.2 CpPC-Komplexe des Yttriums	136
4.4.3 CpPC-Komplexe des Scandiums	142
4.5 Darstellung kationischer Spezies	144
4.6 CpPC-Benzyl-Constrained-Geometry-Komplexe des Yttriums	147
5 Literatur	151

Kapitel II: Cyclopentadienyliden-phosphorane $CpPC$

1 Einleitung

1.1 Phosphorylide: Cyclopentadienyliden-phosphorane

Phosphorylide des Typs $R_3P^+-C^-\bar{R}^1_2$ werden auch als Alkyliden-phosphorane oder wegen des carbanionischen Charakters des ylidischen C-Atoms als Phosphonium-Alkanide bezeichnet. Analog zu ihren Derivaten der ebenso ungesättigten Phosphor(V)-haltigen Phosphinoxide $R_3P^+-O^-$ und Phosphazene $R_3P^+-N^--R$ wird in der Regel die zwitterionische P^+-C^- -Einfachbindung (Ylid) anstelle einer $P=C$ -Doppelbindung (Ylen) als allgemeine Schreibweise gewählt.^[1,2] Obwohl beide mesomere Grenzstrukturen verwendet werden können, ist der Doppelbindungscharakter relativ gering. Die carbanionische Ladung wird durch das Donieren von Elektronendichte aus den p-Orbitalen des Kohlenstoffatoms in σ^* -Orbitale der P-R-Bindung stabilisiert (negative Hyperkonjugation). Eine Überlappung des p-Orbitals des C-Atoms mit einem freien d-Orbital des P-Atoms ist durch quantenmechanische Berechnungen widerlegt worden ist.^[3]

Erste Versuche von STAUDINGER und MEYER im Jahre 1919 zur Darstellung von Pentamethylstickstoff und Pentaethylphosphor aus Tetramethylammoniumiodid bzw. Tetraethylphosphonium mit Dimethylzink bzw. Diethylzink führten nicht zu den gewünschten Produkten. Dennoch zeigte ein anderer Ansatz von STAUDINGER und MEYER, dass es möglich war, eine rein Organo-Phosphor(V)-Verbindung mit vier Alkylsubstituenten am P-Atom, das Triphenylphosphonium-diphenylmethanid, auf analogem Wege zur prominenten STAUDINGER-Reaktion aus Ph_3P und N_2CPh_2 zu generieren. Als Zwischenstufe dieser Route entstehen die entsprechenden Phosphazide $R_3P=N-N=CR^1_2$, die beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung die neue Verbindungsklasse der Alkyliden-Phosphorane lieferten.^[4,5,6]

1949 stand für WITTIG das gleiche Ziel wie für STAUDINGER im Fokus seiner Forschung: die Synthese von pentavalenten stickstoff- und phosphororganischen Verbindungen. Anstelle des angestrebten Zielmoleküls Ph_4PMe erhielt er aus der Umsetzung von $[Ph_3PMe]Cl$ mit $PhLi$ das nach ihm benannte WITTIG-Ylid $Ph_3P^+-CH_2^-$.^[7] Den Durchbruch erreichte WITTIG jedoch erst 1953 als er das Potential dieser Verbindungsklasse in der organischen Synthese entdeckte, was STAUDINGER unglücklicherweise 30 Jahre zuvor nicht erkannte. In Umsetzungen von $Ph_3P^+-CH_2^-$ mit Benzophenon zeigte sich aufgrund der Oxophilie des Phosphoratoms, dass P-Ylide mit Aldehyden oder Ketonen über einen Vierring (Oxophosphetan) als Zwischenprodukt zu Alkenen und Phosphinoxid reagieren (Abbildung 1).^[8] Für diese Entdeckung erhielt WITTIG zusammen mit BROWN, der auf dem Gebiet der Borane arbeitete, 1979 den Nobelpreis für Chemie.

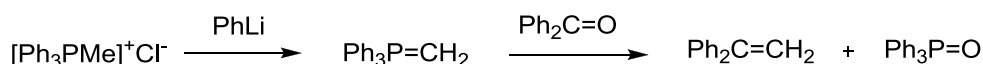


Abbildung 1: Darstellung des WITTIG-Ylids und seine Anwendung in der WITTIG-Reaktion zur Knüpfung von C=C-Doppelbindungen.

Großtechnisch wurde die WITTIG-Reaktion schon in den 50er Jahren von BASF in der Synthese von Retinol (Vitamin A) eingesetzt.^[9]

Die P-Ylide eignen sich aufgrund ihrer hohen Elektronendichte am ylidischen C-Atom nicht nur als Reagenzien in der organischen Chemie, sondern auch als Liganden in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen (Kapitel 1.3).^[10]

An dieser Stelle soll der Schwerpunkt auf P-Ylide gelegt werden, deren ylidisches C-Atom Bestandteil eines Cyclopentadien-Ringes ist.

Trialkylphosphonium-Cyclopentadienide sind in der Literatur bereits seit 1956 bekannt. Nichtsdestotrotz blieb ihre Koordinationschemie über 10 Jahre weitestgehend unerforscht. $C_5H_5PPh_3$, im Folgenden mit **L13** abgekürzt, wurde das erste Mal von seinem Namensgeber RAMIREZ und LEVY^[11,12] dargestellt, charakterisiert und auf seine Reaktivität untersucht.^[13,14,16] Der erste Schritt der Synthese ist die Umsetzung von zwei Äquivalenten Triphenylphosphin mit Dibromcyclopenten, welches *in situ* aus Cyclopentadien und Brom generiert wird, zum Diphosphoniumsalz. Dieses wiederum wird mit zwei Äquivalenten NaOH umgesetzt. Dabei finden zwei Vorgänge statt: zum einen die Eliminierung von PPh_3 und H^+ (in Form von H_2O) und zum anderen eine einfache Deprotonierung des C5-Ringes zum Phosphonium-Cyclopentadienid **L13**.^[16]

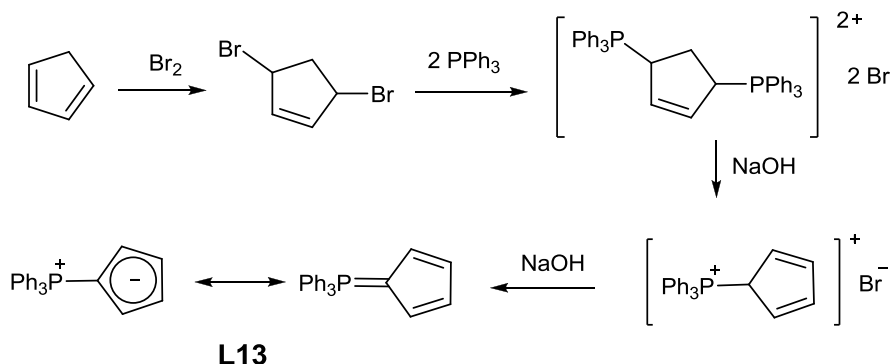


Abbildung 2: Darstellung und mesomere Grenzstrukturen von $C_5H_4PPh_3$ (**L13**) nach RAMIREZ.

Ein Vorteil des RAMIREZ-Ylids **L13** ist seine Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch seine extrem schlechte Löslichkeit, was sowohl Probleme in seiner Charakterisierung als auch in seiner Weiterumsetzung hervorruft. BAIRD und Mitarbeiter griffen als Lösungsansatz zu einem von MATHEY entwickelten, jedoch nicht weiterverwendeten alkyl-aryl-mischsubstituierten P-Ylid $C_5H_4PPh_2Me$ (**L14-CH₃**) und verbesserten dessen Synthese.^[24] MATHEY setzte $TiCp$, welches von BAIRD durch $NaCp$ ersetzt wurde, mit Diphenylphosphin zu $C_5H_5PPh_2$ um. Daraufhin wurde *in situ* mit MeI die Quaternisierung des Phosphors erreicht und mit $nBuLi$ der C5-Ring deprotoniert, um zum gewünschten Produkt zu gelangen (Abbildung 3).^[15]

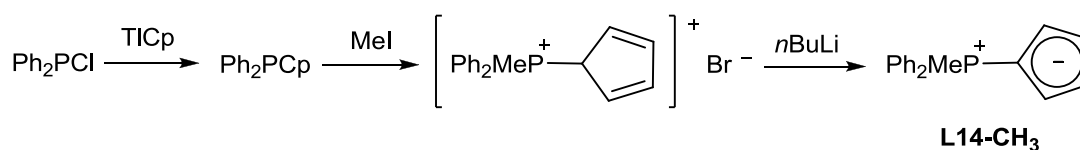


Abbildung 3: Darstellung von $C_5H_4PPh_2Me$ (**L14-CH₃**) nach MATHEY.

Die neuen Phosphor-Ylide, deren ylidisches C-Atom Bestandteil eines Fünfringes mit Diensystem ist, sind allerdings im Gegensatz zu ihren nicht zyklischen Verwandten ungewöhnlich inert. Bei seinen Untersuchungen stellte RAMIREZ unter Anderem fest, dass sich $C_5H_4PPh_3$ (**L13**) z. B. nicht mit Ketonen in einer typischen WITTIG-Reaktion umsetzen lässt. Diese ungewöhnliche Stabilität lässt sich auf die Delokalisierung der negativen Ladung im C5-Ring zurückführen. In der mesomeren zwitterionischen Grenzstruktur (Abbildung 2) ist das negativ geladene ylidische C-Atom Bestandteil eines stabilen aromatischen Systems, was übereinstimmend mit dem hohen Dipolmoment von 7.0 D ist.^[16] ^{13}C -NMR-Studien zeigten zudem eine ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung für das Signal des ylidischen C-Atoms und eine $P-C_{Cp}$ -Kopplungskonstante, die für eine $^1J_{CP}$ -Kopplung recht gering und typisch für die eines C-Atoms einer P-C-Einfachbindung ist.^[24]

Weitere Hinweise für die erhöhte Elektronendichte des Cyclopentadienyl-Ringes gehen aus der Kristallstruktur hervor, bei der eine lange $P-C_{Cp}$ -Bindung von $d(P-C_{Cp}) = 1.718(2) \text{ \AA}$ ermittelt wurde.^[17] Diese bestätigt zwar auch einen Doppelbindungsanteil, jedoch sind P-C-Bindungen in nicht-stabilisierten P-Yliden kürzer. In CH_2PPh_3 weist die $P=CH_2$ -Bindung z. B. einen Wert von $d(P-CH_2) = 1.661 \text{ \AA}$ auf.^[58] Des Weiteren besitzen die Bindungslängen der C-C-Bindungen im Cyclopentadienyl-Ring alle recht ähnliche Werte und entsprechen damit Bindungslängen in aromatischen Systemen.^[18] Vergleiche mit der Literatur deuten daraufhin, dass die Elektronendonorfähigkeit von Trisalkylphosphonium-Cyclopentadieniden zwischen der eines Cyclopentadienyl-Anions (Cp^-) und der eines neutralen Benzolrings liegt.^[14c] Dabei ist die Ähnlichkeit zum Cp^- -Liganden ausgeprägter. Diese Eigenschaft hat dafür gesorgt, dass die Koordinationschemie mit Übergangsmetallen ausgiebig untersucht wurde.

1.2 Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexe der Übergangsmetalle

Das RAMIREZ-Ylid **L13** und seine vielversprechende Koordinationschemie wurden für mehr als 10 Jahre nach seiner Entdeckung zunächst ruhen gelassen. Ein entscheidender Grund dafür ist die extrem schlechte Löslichkeit von **L13** und die damit verbundenen Probleme in der Charakterisierung. 1969 wurde **L13** durch KOTZ wiederbelebt und fand seinen Einsatz in Halbsandwich-Carbonyl-Komplexen der Gruppe 4.^[19] **L13** wurde des Weiteren als Ligand in der Synthese zahlreicher Carbonyl- oder Halogenido-Komplexe der Metalle der Gruppen 4, 5, 6 und 7 eingesetzt.^[20,21,22,23]

Eine große Anzahl an Studien über die Synthese von Komplexen von **L13** und verwandten Yliden zeigte, dass die Struktur des koordinierenden P-Ylids im Allgemeinen eher der Struktur der Ylid- als der Ylen-Form im Liganden entspricht. Allerdings sind nur wenige Kristallstrukturen veröffentlicht. Hinzu kommt, dass die übrigen analytischen Methoden aufgrund der schlechten Löslichkeit dieser Verbindungen limitiert sind. Um die Bedingungen für die Charakterisierung dieser Klasse zu verbessern, setzte BAIRD den alkyl-aryl-mischsubstituierten Liganden $C_5H_5PPh_2Me$ **L14-CH₃** ein und fokussierte seine Untersuchungen auf Komplexe der Gruppe 6.^[24] Des Weiteren wurden Komplexe der d-

Metalle der Gruppen 4, 6-12 dargestellt, die in einem Übersichtsartikel von BAIRD und BROWNIE zusammengefasst wurden.^[25] Um die sterischen wie auch elektronischen Eigenschaften zu variieren, wurden Modifikationen am Cyclopentadienyl-Ring vorgenommen. Hierbei wurden annelierte Phosphonium-Cyclopentadienylide wie Indenylide^[26,48,27] oder Fluorenylde^[28] oder phenylsubstituierte Cyclopentadienylide^[29,30] entwickelt. Eine Übersicht der literaturbekannten Variationsmöglichkeiten findet sich ebenfalls in dem Artikel von BAIRD und BROWNIE.^[25]

Eine interessante eher überraschende Entdeckung wurde in der eigenen Arbeitsgruppe gemacht. Während der Synthese neuartiger Cyclopentadienylphosphazen-(*CpPN*)-*Constrained-Geometry*-Komplexe des Chroms^[31] durch Umsetzung verschiedener *CpPN*-Liganden mit $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ beobachtete NEUWALD die Bildung von neutralen *CpPN*-Halbsandwich-Komplexen (Abbildung 4, links), deren Kristallstrukturanalysen eine P-C_{CP}-Bindung mit einem hohen zwitterionischen Charakter bestätigen. Da die verwandten Cyclopentadienyliden-phosphorane ein ähnliches Verhalten zeigen, wurde die Stammverbindung von RAMIREZ $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ **L13** in THF mit $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ umgesetzt. Cyclopentadienyliden-phosphorane von Chrom(+III) wurden bisher nicht beschrieben, lediglich Carbonyl-Komplexe von Chrom(0) sind literaturbekannt. Doch sogar eine Reaktionsführung bei 60°C führte zu keinerlei Umsetzung. Während der Reaktion in Dichlormethan kommt es zwar zum charakteristischen Farbumschlag von Violett nach Blau, jedoch lässt sich die Existenz des Halbsandwich-Komplexes weder massenpektrometrisch noch elementaranalytisch bestätigen.^[31] Daraufhin wurde ein neuer elektronenreicher Ligand, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (**L8-CH₃**), mit hoher Donorfähigkeit und verbesserten Löslichkeitseigenschaften nach einem zu BAIRD^[24] analogen Protokoll entwickelt. Das entsprechende Chrom(III)-Addukt (Abbildung 4, rechts) konnte unter milden Bedingungen dargestellt werden. Es konnte zudem gezeigt werden, dass sowohl die *CpPN*-Addukte als auch das *CpP*-Addukt des Chroms nach Aktivierung mit MAO in der Ethenpolymerisation aktiv sind.^[31]

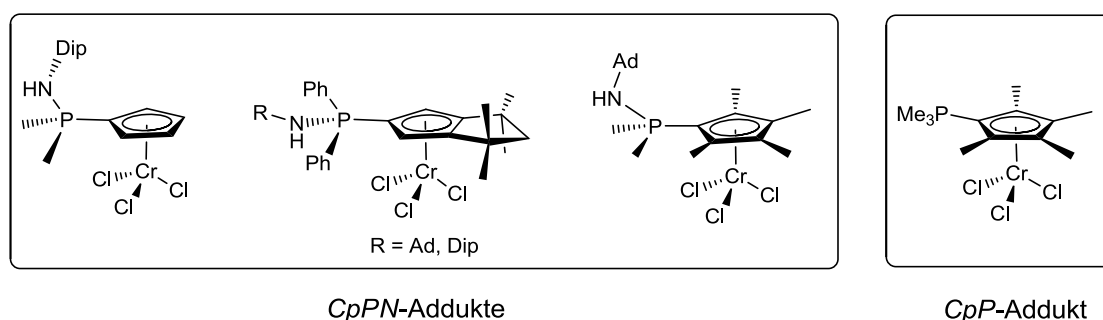


Abbildung 4: Neutrale LEWIS-Säure-Base-Addukte des Chroms (+III) von NEUWALD.^[1]

Die Koordinationschemie der Cyclopentadienyliden-phosphorane von fast allen Metallen des p- und d-Blocks wurde bereits erschlossen, dennoch wurden nach bestem Wissen der Autorin bisher keine Seltenerdmetall-Komplexe veröffentlicht, obwohl SE-Kationen als starke LEWIS-Säuren bekannt sind.

1.3 CPC - und $CpPCp$ -Komplexe

Während bisher noch keine Cyclopentadienylden-phosphoran-Komplexe der Seltenerdmetalle dargestellt wurden, sind seit Anfang der 80er Jahre durch SCHUMANN SE-Addukt-Komplexe nicht-zyklischer P-Ylide des Typs $[(X^1)_2(X^2)SE(CH_2PR_3)]$ mit $X^1 = Cp^-$ und $X^2 = Cl^-$,^[32] $(Alkyl)^-$,^[33] Cp^- ,^[34] $(PR_2CH_2)^-$ ^[35] bekannt.^[40] Die Strukturen dieser Komplexe wurden jedoch erst 10 Jahre später aufgeklärt.^[36,37,38]

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese monoanionischer Chelatliganden für die Darstellung von SE-Komplexen gelegt ist, liegt es nahe einen Blick in die Literatur von Komplexen monoanionischer phosphorylidischer Chelatliganden des Typs $(R_2P(CH_2)_2)^-$ zu werfen. Komplexe dieses vielseitigen Chelat-Ligandensystems mit Metallen des gesamten Periodensystems wurden erforscht.^[10,39] In diesem Gebiet sollten im Besonderen die ersten homoleptischen, solvensfreien SE(III)-Tris(dialkylphosphonium-bismethyliden)-Komplexe der Lanthanoide von SCHUMANN erwähnt werden (Abbildung 5). Diese Verbindungsklasse $[(CPC)_3SE]$ mit KZ = 6 wird ausreichend durch zwei σ -Donoren des P-Ylids stabilisiert, sodass von Lutetium bis hin zum größten der Seltenerdmetalle, Lanthan,^[40,41] Komplexe synthetisiert werden können. Anhand NMR-spektroskopischer Befunde postulierte SCHUMANN ein temperaturabhängiges dynamisches Gleichgewicht von Monomeren und oligomeren Spezies. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Existenz von Monomeren und Dimeren gegenüber Oligomeren mit verbrückenden CPC -Liganden.^[42] Neben homoleptischen Komplexen existieren auch, meist durch Cp-Coliganden stabilisierte, heteroleptische Komplexe der Seltenerdmetalle^[43] deren Reaktivitäten untersucht wurden.^[43c,d]

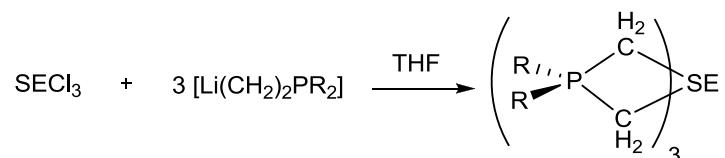


Abbildung 5: Salzeliminierungsreaktion zur Darstellung von homoleptischen CPC -SE(III)-Komplexen von SCHUMANN mit SE = Lu, Er, Ho, Gd, Sm, Nd, Pr, La und R = Me, *t*Bu.^[40,41]

Doch nicht nur die klassischen Phosphoniumdiylide haben das wissenschaftliche Interesse geweckt, sondern auch eine Reihe von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocen-Liganden des Typs $(R_2P(Cp)_2)^-$ mit zwei π -Donoren in der Chelateinheit, welche sich formal von den klassischen *ansa*-Metallocenen mit den isoelektronischen $R_2Si(Cp)_2^{2-}$ -Liganden ableiten lassen. Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle,^[44] der Metalle der Gruppe 4 (Abbildung 6)^[45] und des Eisens^[46] mit dem $CpPCp$ -Ligandenmotiv wurden dargestellt. Über ihre Reaktivität ist allerdings wenig bekannt.^[45a] In einem Beispiel fungiert ein $CpPCp$ -Eisen-Komplex selbst als Monomer in der Polymerisationskatalyse.^[46] Über Seltenerdmetall-Komplexe der Klasse der $CpPCp$ -Komplexe ist bisher keine Literatur verfügbar.

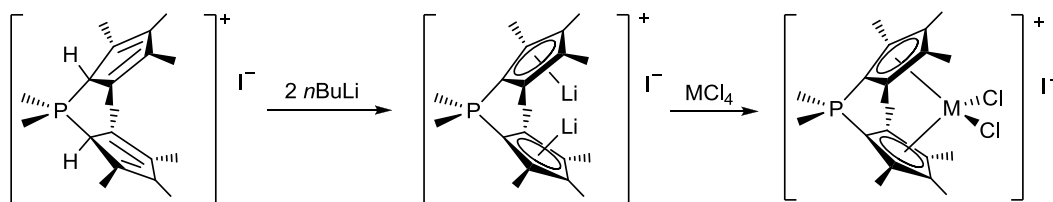


Abbildung 6: Darstellung von *ansa*-Metalloen-Derivaten eines anionischen Phosphonium-Cyclopentadienyl-Diylids (M = Zr, Hf).^[45b]

Obwohl Cyclopentadienyliden-phosphorane des Typs $R_4C_5=PR_3$ schon lange als zwitterionische Liganden in der Literatur bekannt sind,^[47] wurde bisher nicht über den vorteilhaften Einsatz von Komplexen berichtet, die deprotonierte Formen dieses Liganden enthalten. Es existiert lediglich ein einziges Beispiel, in dem ein verwandtes Indenyliden-phosphoran von NaH einfach deprotoniert wurde. Das Natriumion wird in diesem *IndPC*-Komplex allerdings in einem η^3 -Modus koordiniert (Abbildung 7).^[48] Eine chelatartige π -Cp- und σ -C-Koordination wird in dem Literaturbeispiel nicht beobachtet.

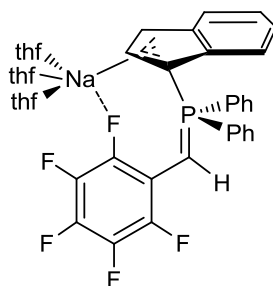


Abbildung 7: Einziger literaturbekannter Phosphonium-Indenylidylid-(*IndPC*)-Komplex eines Alkali-Ions.

1.4 Konzept der neuen *CpPC*-Komplexe der Seltenerdmetalle

Die klassischen Alkyliden-phosphorane des Typs R_3PCH_2 wurden bereits erfolgreich in der Koordinationsphäre von Seltenerdmetallen der Oxidationsstufe +III als neutrale Liganden eingesetzt.^[40] Cyclopentadienyliden-phosphorane hingegen sind als neutrale Liganden in Halbsandwich-Komplexen mit fast allen Metallen des p- und d-Blockes untersucht worden,^[23,25] jedoch sind bisher keine Veröffentlichungen zu Arbeiten mit Seltenerdmetallen erschienen. Dies überrascht, da bekannt ist, dass Seltenerdmetall-Kationen starke LEWIS-Säuren sind und Cp-P-Ylide in der Lage sein sollten die Koordinationsphäre der großen Seltenerdmetalle anstelle von Donormolekülen wie Ether zu stabilisieren. Aufgabe dieser Arbeit ist es, Cyclopentadienyliden-phosphorane mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften zu synthetisieren und erstmalig deren Reaktivität gegenüber Seltenerdmetallhalogeniden zu untersuchen (Abbildung 8).



Abbildung 8: Neue Cyclopentadienyliden-methyl-phosphorane als Neutralliganden in SE-Komplexen.

Vorraussetzung für die Darstellung der neuen Liganden ist die Einführung einer Methylgruppe am P-Atom, deren Präsenz die Option enthält, das Cyclopentadienylphosphoran durch einfache Deprotonierung in einen monoanionischen, bidentaten *CpPC*-Chelatliganden des Typs **B** (Abbildung 9) zu überführen.

Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Syntheserouten zur Darstellung neuer SE-Komplexe, die einen Cp-Donor (π) und einen C-Donor (σ), über ein P-Brückenatom chelatartig an ein SE-Zentralatom gebunden, besitzen. Der $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus des bis zu $8e^-$ -Donor-Chelatliganden und die daraus resultierende konformative Spannung im Komplex sind typische Charakteristika für die in der allgemeinen Einleitung vorgestellten *Constrained-Geometry*-Katalysatoren. Wegen deren Bedeutung in der Polymerisation und Copolymerisation einer Vielzahl an Olefinen und Lactonen,^[49] sollten auch die neuen *CpPC*-Komplexe auf ihre katalytischen Eigenschaften in Bezug auf Polymerisation untersucht werden.

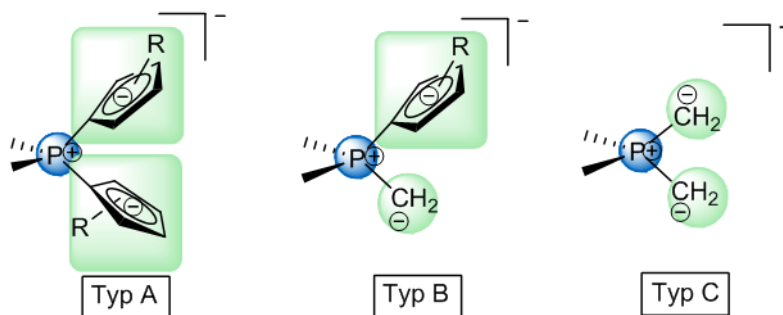


Abbildung 9: Analogie des neuen mono-Cp-substituierten Phosphoniumdiylids des Typs B zu bekannten Bis-Cp-substituierten Phosphoniumdiylidenen des Typs A und des klassischen des Typs C.

An dieser Stelle lässt sich eine gewisse Analogie zu artverwandten monoanionischen, bidendaten Phosphoniumdiylid-Liganden^[40,50] („*CPC*“, Typ **C**) und Bis-Cp-substituierten Phosphoniumdiylid-Liganden („*CpPCp*“),^[44,45,46] die in Kapitel 1.3 erläutert wurden, aufzeigen. Vorteile des neuen monoanionischen mono-Cp-substituierten Ligandensystems **B** gegenüber dem Liganden des Typs **C** sollten aufgrund besserer sterischer Abschirmung eine erhöhte thermische Stabilität und verminderte Hydrolyseempfindlichkeit sein. Dennoch ist der sterische Anspruch in Typ **B**-Komplexen geringer als in Komplexen des Typs **A**. Somit sollten Komplexe des Typs **B** eine größere „*active site*“ für katalytische Anwendungen im Vergleich zu Komplexen mit Typ **A**-Liganden besitzen, die bisher keinerlei Anwendung in der Katalyse finden.

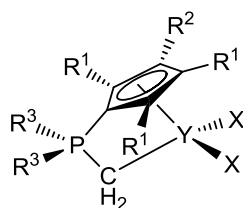


Abbildung 10: Zielgruppen der neuen *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle mit $X = N(SiMe_3)_2, Cl, Br, CH_2SiMe_3, CH_2Ph$.

2 Ergebnisse und Diskussion der Ligandsynthese

Schon 1975 konnte durch MATHEY gezeigt werden, dass sich Cyclopentadienyliden-phosphorane durch die Umsetzung von tertiären Cyclopentadienylphosphinen mit MeI und anschließender Deprotonierung darstellen lassen (Kapitel 1.1).^[15] Die entsprechenden tertiären Phosphine wurden derzeit aus Reaktionen von TICp mit Dialkylphosphinchloriden erhalten. BAIRD ersetze das toxische Reagenz TICp durch NaCp und verbesserte damit die Synthese.^[24]

In dieser Arbeit sollen elektronenreiche Cyclopentadienyl-Derivate verwendet werden, deren Einführung über die entsprechenden Lithiumsalze $(C_5R^2_3R^1)Li$ ($R^1, R^2 = Me$,^[51] $R^1 = tBu$, $R^2 = H$ ^[52]) erfolgt. Die Quaternisierung dieser Phosphane mit Methyljodid führt zu den Phosphoniumsalzen **1-4** (Kapitel 2.1), welche durch Deprotonierung mit einer Base in die entsprechenden Cyclopentadienyliden-phosphorane **L8-CH₃** bis **L12-CH₃** (Kapitel 2.2) umgesetzt werden können. Die Präsenz der phosphorgebundenen Methyl-Gruppe ermöglicht erstmals eine weitere Deprotonierung zu den entsprechenden Lithium-Cyclopentadienyl-Methylen-Phosphoniumdiyliden **L8-CH₂Li** bis **L12-CH₂Li** (Kapitel 2.4).

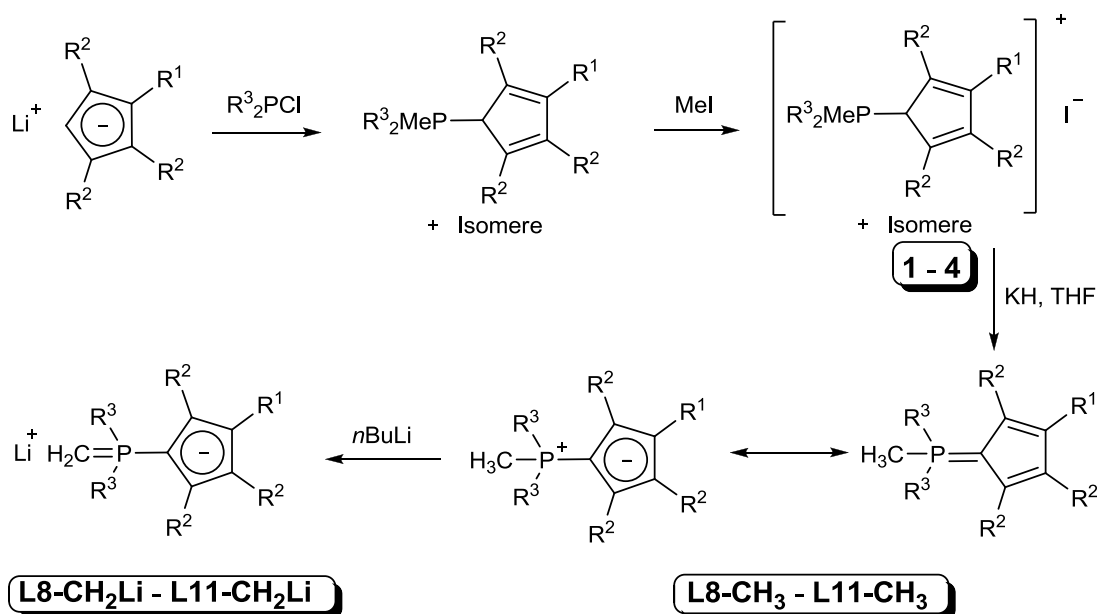


Abbildung 11: Allgemeine Syntheseroute zu Cyclopentadienyliden-phosphoranen analog zu MATHEY und BAIRD^[15,24] und weitere Umsetzung zu neuen Lithium-Phosphoniumdiyliden.

2.1 [1,5]-sigmatrope Umlagerungen in Cyclopentadienyl-phosphonium-iodiden

Cyclopentadienylsubstituierte Phosphine sind die Grundbausteine, mit denen sich die gewünschten *CpPC*-Liganden aufbauen lassen. Eine Auswahl dieser Verbindungsklasse mit unterschiedlichen Substitutionsmustern sowohl am Phosphoratom als auch am Cyclopentadienyl-Rest ist bereits in der Literatur beschrieben.^[53,54,55,63] Damit lassen sich die

elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden einstellen. Vier Phosphane wurden als representative Startmaterialien ausgewählt: $C_5Me_4HPMe_2$, $C_5Me_4HPPPh_2$, $C_5H_4tBuPMe_2$ und $C_5H_4tBuPPh_2$.

Die Quaternisierung des Phosphoratoms mit MeI in einer Et_2O /Pentan-Mischung führt in guten Ausbeuten zu den Phosphoniumsalzen **1-4**. Jedes Phosphoniumsalz besteht aus einer Mischung an Isomeren, die sich in Lösung *via* [1,5]-prototroper (bzw. [1,5]-phosphatroper) Umlagerung ineinander umlagern können. Drei dieser Phosphoniumsalze wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals hinsichtlich ihrer Isomerenzusammensetzung mittels 2D-NMR-Methoden analysiert. Die erzielten Ergebnisse der Verbindungen **1-4** (**1**: $R^1, R^2, R^3 = Me$. **2**:^[56] $R^1, R^2 = Me$; $R^3 = Ph$. **3**: $R^1 = tBu$; $R^2 = H$; $R^3 = Me$. **4**: $R^1 = tBu$; $R^2 = H$; $R^3 = Ph$) sind in Abbildung 12 dargestellt.

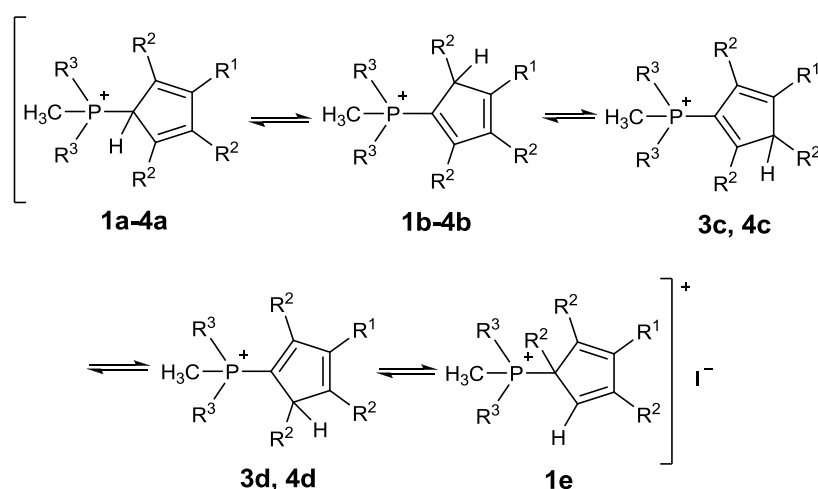


Abbildung 12: Mögliche Isomere a-e der Cyclopentadienyl-phosphonium-iodide **1-4**.

Die verschiedenen Isomerenverhältnisse der Verbindungen **1-4** sind in Tabelle 1 jeweils unter kinetischer und thermodynamischer Kontrolle ihrer Bildung durch Quaternisierung dargestellt. In der Spalte „kinetische Kontrolle“ sind die prozentualen Anteile für jedes Isomer aufgeführt, die anhand der Integrale im ^{31}P -NMR-Spektrum direkt nach der Quaternisierung ermittelt wurden. Die ebenfalls per ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelten Anteile der Isomere im thermodynamischen Gleichgewicht wurden festgelegt nachdem sich auch nach mehreren Tagen die Zusammensetzung in Lösung bei RT nicht mehr änderte.

Tabelle 1: Isomerenverhältnisse der Cyclopentadienyl-phosphonium-iodide unter kinetischer sowie thermodynamischer Kontrolle ($CDCl_3$). Das Hauptisomer ist jeweils unterstrichen.

	a : b : c : d : e (kinetische Kontrolle)	a : b : c : d : e (im thermodynamischen Gleichgewicht)
1	<u>94</u> : <<1 : <<1 : <<1 : 6	<u>59</u> : 35 : <<1 : <<1 : 6
2 ^[56]	<u>54</u> : 46 : <<1 : <<1 : 0	13 : <u>87</u> : <<1 : <<1 : 0
3	9 : <u>48</u> : 33 : 10 : 0	7 : 30 : <u>53</u> : 10 : 0
4	3 : 26 : <u>66</u> : 5 : 0	3 : 26 : <u>66</u> : 5 : 0

Die thermodynamisch instabilen allylischen Primärprodukte **1a** und **2a** werden in die thermodynamisch stabileren vinylischen **1b** und **2b** überführt. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit vorherigen Berichten von LICHTENBERG und ELFFERDING über die entsprechenden Phosphine mit einem C_5Me_4H -Rest.^[54,56] Verbindung **2** und ihre Isomere **2a** und **2b** wurden bereits in der Diplomarbeit von LICHTENBERG beschrieben.^[56] Verbindung **1** diente in vorherigen Arbeiten von NEUWALD bereits als Vorstufe, jedoch wurde lediglich das Isomer **1a** charakterisiert und eine weitere Aufklärung der Umlagerung in Lösung in weitere Isomere nicht untersucht.^[31]

Für die Verbindung **1** (Abbildung 13) wurde eine Isomerisierung des Isomers **1a** zum Isomer **1b** beobachtet, wobei das thermodynamische Gleichgewicht in $CDCl_3$ schon nach 2 Tagen vollständig erreicht wurde: **a** (59%) : **b** (35%) : **e** (6%). Im Gegensatz zu Verbindung **2** wurden sogar drei Isomere gefunden, wobei die Isomere **2a** und **2b** denen der Verbindung **1a** und **1b** entsprechen. Isomer **1e** ist für die untersuchte Serie an Cyclopentadienyliden-phosphonium-iodiden das einzige Beispiel, das formal ein Resultat einer [1,5]-phosphatropen Umlagerung ist. Dieser Befund ist stimmig mit vorherigen Arbeiten, in denen lediglich für die Vorstufe von **1**, das Phosphin $C_5Me_4HPMe_2$, die Bildung eines Isomers *via* [1,5]-phosphatropen Umlagerung beschrieben wurde.^[54]

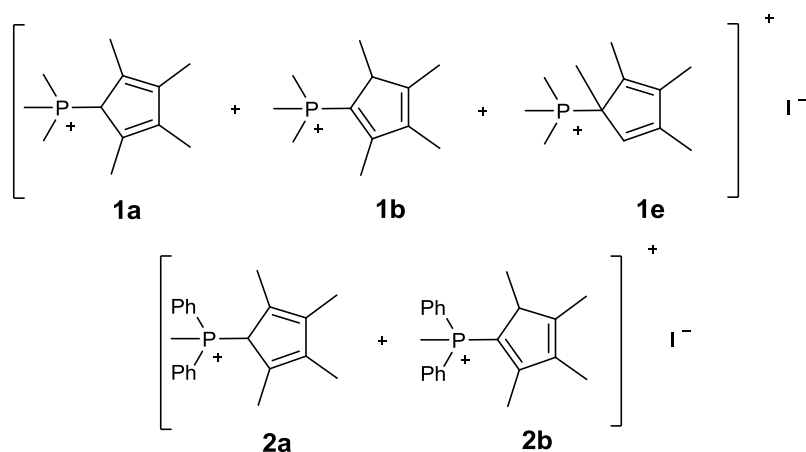


Abbildung 13: Isomere der Verbindungen **1** und **2**.

Für die zwei neuen Phosphonium-iodide **3** und **4** wurden vier Isomere **a-d** gefunden, die in Abbildung 14 dargestellt sind. Die Zuordnung erfolgte wie auch bei Verbindung **1** und **2** mittels 2D-NMR-Spektroskopie.

Als Hauptisomere im thermodynamischen Gleichgewicht werden **3c** und **4c** gebildet. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Ergebnissen aus dem einzigen Bericht über Phosphoniumsalze mit einem zusätzlichen Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring, den (Triphenylphosphonio-3'-Cyclopentadienyl)-2,3,5-Trihalocyclohexa-2,5-Diene-1,4-Dionen.^[57] Während **3c** durch eine prototrope Umlagerung aus dem kinetischen Produkt **3b** über einen Zeitraum von sieben Tagen entsteht, bildet sich das thermodynamische Produkt **4c** direkt nach der Synthese als Hauptisomer. Am ersten Tag stündliche und an den darauffolgenden Tagen innerhalb einer Woche tägliche ^{31}P -NMR-spektroskopische Messungen zeigen keine Änderung der Integralverhältnisse der Signale und somit keine

weitere Umlagerung von **4c**. Die Isomere **3a/4a** und **3d/4d** liegen jeweils nur zu einem prozentualen Anteil unter 10% zeitlich unverändert in der Mischung vor.

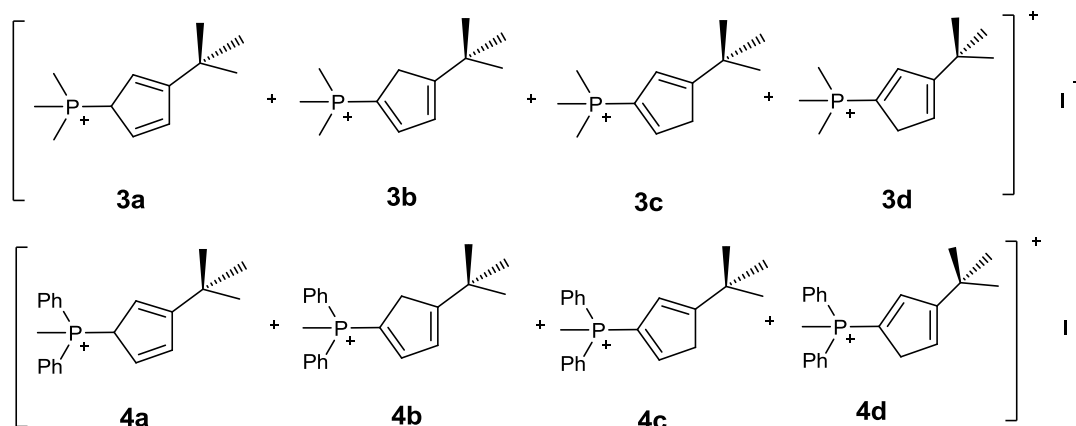


Abbildung 14: Isomere der Verbindungen **3** und **4**.

Die Verbindungen **3** und **4** zeigen hinsichtlich ihrer Isomerenverhältnisse starke Parallelen zu ihren Vorstufen $C_5H_3tBuPMe_2$ und $C_5H_3tBuPPh_2$.^[54] Es lässt sich auch im Falle von **3** und **4** feststellen, dass die beiden sterisch anspruchsvollen Substituenten in jedem Isomer um eine C1-Einheit voneinander getrennt sind und somit keine phosphatrophe Umlagerung stattgefunden hat. Des Weiteren wird in keinem Beispiel ein Isomer beobachtet, in dem die *t*Bu-Gruppe an einem sp^3 -hybridisierten C-Atom lokalisiert ist.

Im Folgenden sollen beispielhaft für Verbindung **3** ausgewählte Ausschnitte der 2D-NMR-Spektren aufgeführt werden, die entscheidende Argumente für die Zuordnung der Isomere von **3** lieferten.

Isomer 3a: Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Signal stark tieffeldverschoben, was für eine allylische Position des Phosphor-Fragments spricht.^[54,56] Des Weiteren lässt sich im COSY-NMR-Spektrum eine identisch starke Kopplung des sp^3 -gebundenen H-Atoms in 1-Position mit den Protonen in 2- und 5-Position und eine schwache $^4J_{HH}$ -Kopplung zum Proton in 4-Position beobachten (Abbildung 15).

Isomer 3b: Im HMBC-NMR-Spektrum koppeln die Methylenprotonen (2-Position) mit dem quartären Kohlenstoffatom der *tert*Butyl-Gruppe ($^3J_{CH}$). Die Protonen der Methylen-Gruppe koppeln im COSY-NMR-Spektrum gleich stark zu den olefinischen Protonen in 4- und 5-Position (Abbildung 16).

Isomer 3c: Im HMBC-NMR-Spektrum koppeln die Methylenprotonen (4-Position) mit dem quartären Kohlenstoffatom der *tert*Butyl-Gruppe ($^3J_{CH}$). Die Protonen der Methylen-Gruppe koppeln im COSY-NMR-Spektrum unterschiedlich stark zu den olefinischen Protonen in 2- und 5-Position (Abbildung 16).

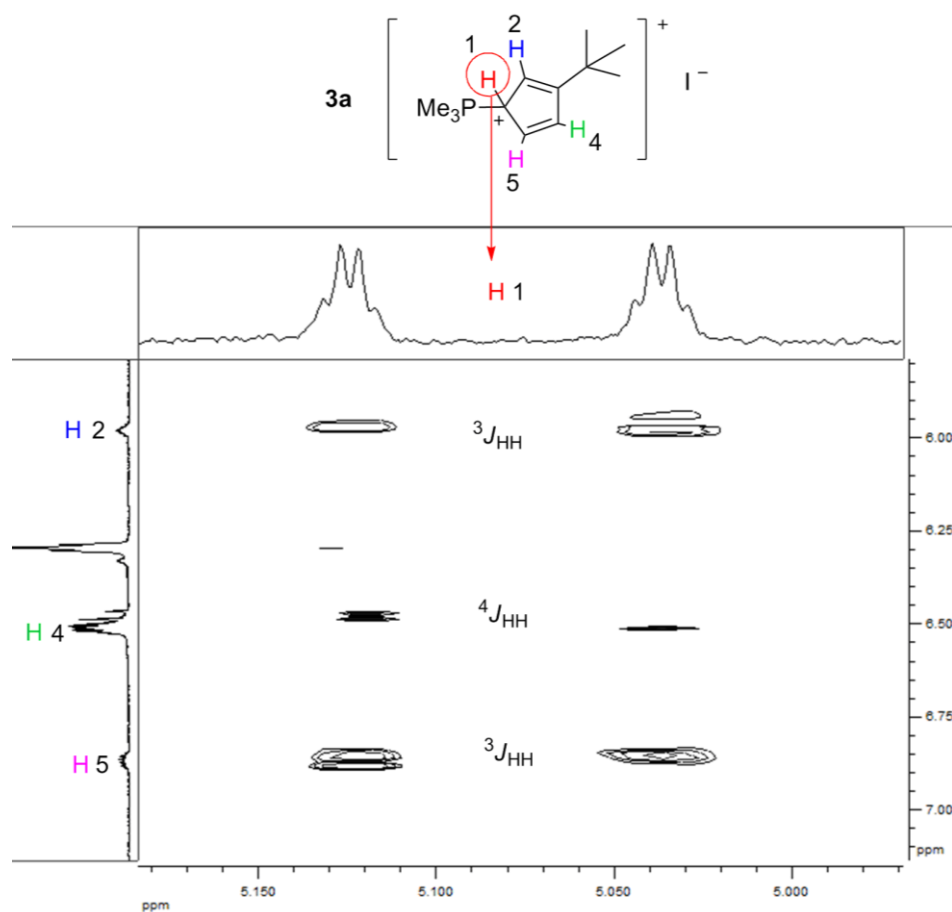


Abbildung 15: Ein Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von Verbindung 3 (400.1 MHz, RT, CDCl_3).

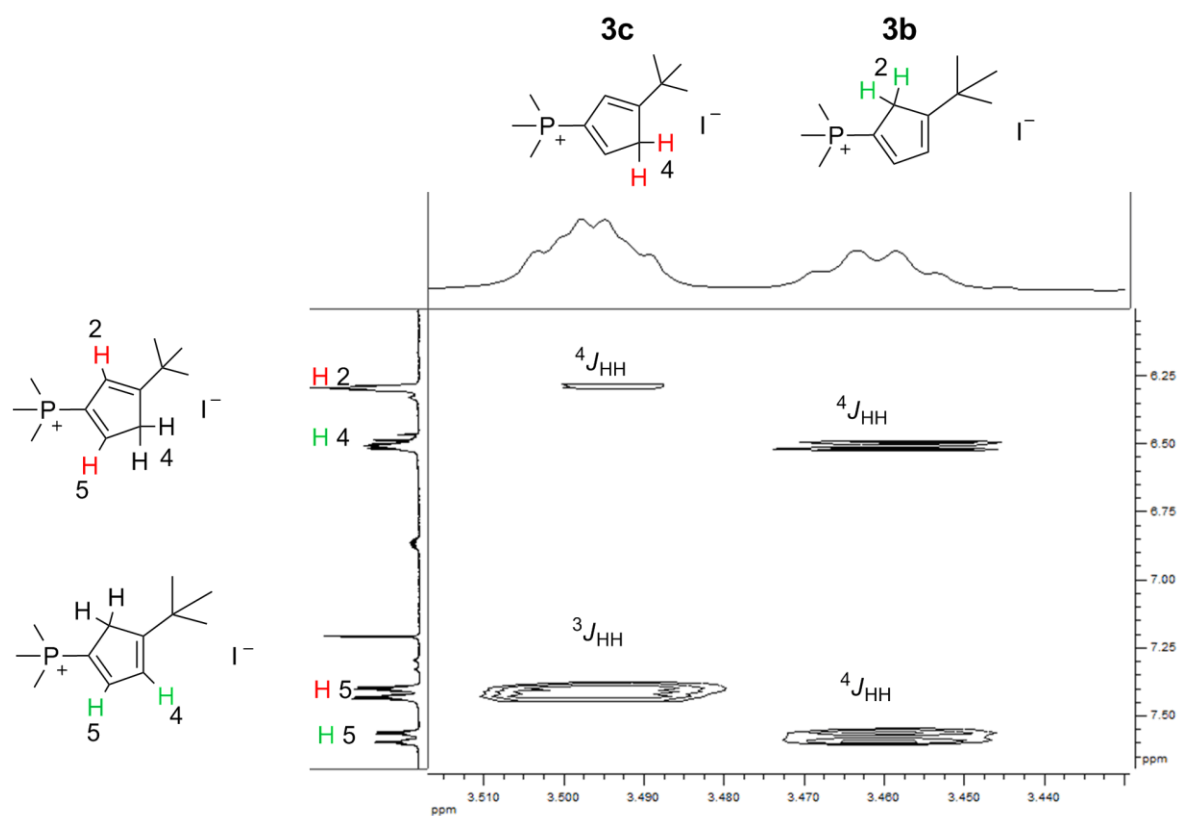


Abbildung 16: Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von Verbindung 3 (400.1 MHz, RT, CDCl_3).

Zudem liegt die Verschiebung des phosphorgebundenen C-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum in jedem der vier Isomere in unterschiedlichen Bereichen (40 ppm bis 130 ppm). Tendenziell lässt sich sagen, dass die sp^2 -hybridisierten C-Atome der Isomere **3b-d** tieffeldverschoben (bis 125.4 ppm für **3c**) und das sp^3 -hybridisierte C-Atom im Isomer **3a** stark hochfeldverschoben bei 47.5 ppm erscheinen. Mit diesem Trend korreliert auch die Größe der Kopplungskonstante für $^1J_{\text{CP}}$. Für das sp^3 -hybridisierte C-Atom von Isomer **3a** lässt sich eine kleine Kopplungskonstante von 45.3 Hz beobachten, während für ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom hohe Werte für $^1J_{\text{CP}}$ von ca. 90 Hz (**3d**), 93.6 Hz (**3c**) und 96.6 Hz (**3b**) ermittelt werden. In Abbildung 17 ist ein Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums von **3** dargestellt.

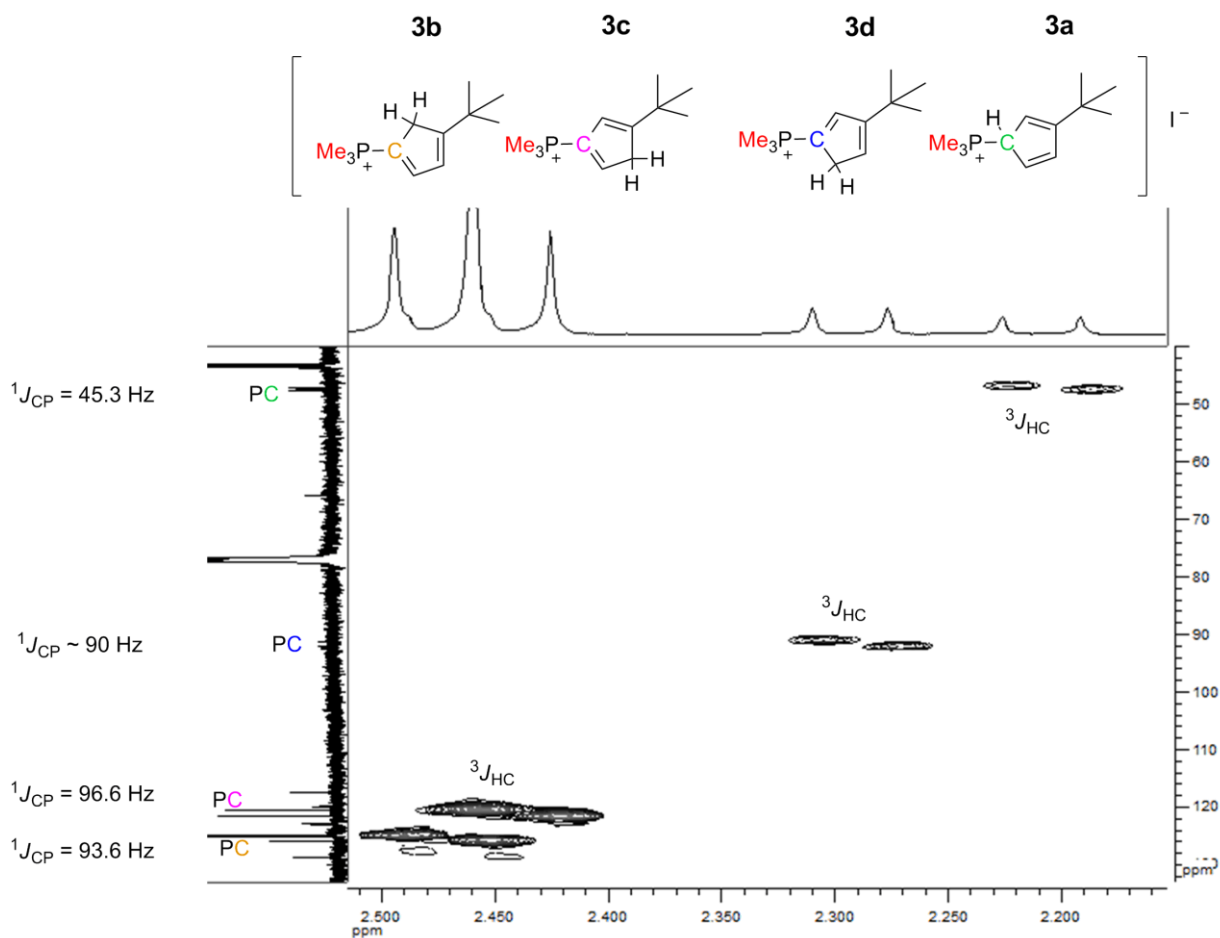


Abbildung 17: Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums von Verbindung **3** (400.1 MHz, 100.6 MHz, RT, CDCl_3).

2.2 Neue Cyclopentadienyliden-phosphorane

Die Cyclopentadienyliden-phosphonium-iodide **1-4** lassen sich durch KH oder $n\text{BuLi}$ in THF dehydrohalogenieren. Während ein geringer Überschuss von $n\text{BuLi}$ direkt zu einer weiteren Deprotonierung der Methylgruppe der Liganden **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** zu den Lithiumsalzen **L8-CH₂Li** bis **L11-CH₂Li** führt, liefert die Umsetzung mit einem Überschuss von 1.3 eq KH langsam (2-3 d) aber selektiv die Cyclopentadienyliden-phosphorane **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** (Abbildung 18).

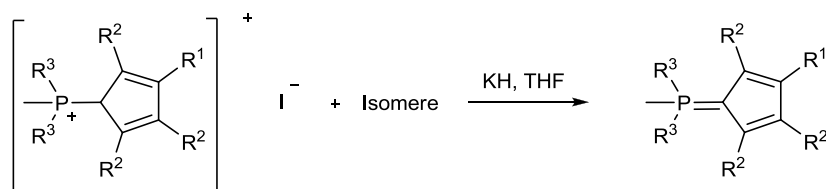


Abbildung 18: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienyliden-phosphoranen ($R^1 = \text{Me}, t\text{Bu}$; $R^2 = \text{H}, \text{Me}$; $R^3 = \text{Me}, \text{Ph}$).

Das Rohprodukt der Reaktion musste mindestens einen Tag im Feinvakuum getrocknet werden um auch geringe Rückstände von THF vollständig zu entfernen. Sind noch Spuren an THF vorhanden, lassen sich auch in Toluol Salze wie KI in solvatisierter Form durch die Affinität der zwitterionischen Cp-P-Ylide zum Kalium-Ion mitschleppen (näheres dazu in Kapitel 4.2.1). Daraufhin wurde der Feststoff in Toluol aufgenommen, über CELITE[®] filtriert und dreimal mit Toluol gewaschen. Nach Entfernen des Toluols wurden die Liganden **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** als reine Feststoffe erhalten.

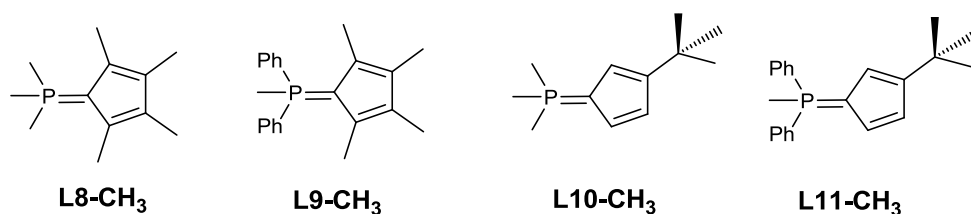


Abbildung 19: Neue Cyclopentadienyliden-phosphorane als potentielle Liganden für CGCs.

Kristallographische Charakterisierung

Verbindung **L8-CH₃** wurde erstmalig von NEUWALD NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert.^[31] Durch eine Kristallstrukturanalyse konnte ein Datensatz erhalten werden, der jedoch nur von unzureichender Güte war. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Ligand **L8-CH₃** zusätzlich kristallographisch charakterisiert werden. Einkristalle konnten aus einer THF-Hexan-Mischung bei -30°C gewonnen werden. Abbildung 20 zeigt die Molekülstruktur von **L8-CH₃**. In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel aufgeführt.

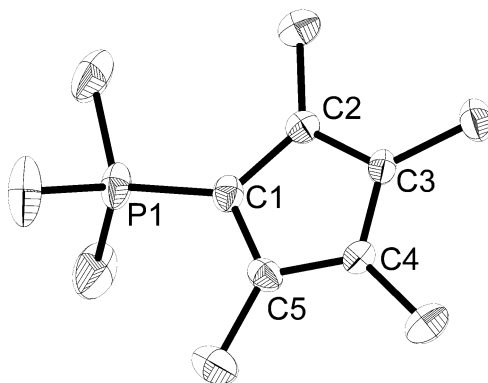


Abbildung 20: Molekülstruktur von **L8-CH₃**.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen in Å, Bindungs- und Torsionswinkel in ° von **L8-CH₃.**

	Abstände / Å*		Winkel / °*
P1-C1	1.725(3), 1.735(3)	C1-C2-C3	107.6(2), 107.8(2)
P1-C10	1.816(4), 1.780(3)	C2-C3-C4	109.0(2), 108.6(2)
C1-C2	1.433(4), 1.436(4)	C3-C4-C5	108.7(2), 108.6(2)
C2-C3	1.389(4), 1.395(4)	C4-C5-C1	107.5(2), 108.0(2)
C3-C4	1.418(4), 1.421(4)	C5-C1-C2	107.2(2), 107.0(2)
C4-C5	1.388(4), 1.399(3)		
C5-C1	1.444(4), 1.441(4)		

*Werte für zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit

L8-CH₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/*c* mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. **L8-CH₃** zeigt starke Ähnlichkeiten in seiner Struktur zu der Verbindung **L9-CH₃**, die erstmalig von LICHTENBERG in der Gruppe von SUNDERMEYER kristallographisch charakterisiert wurde.^[56] Die P-C_{Cp}-Bindung in **L8-CH₃** (1.725(3) Å bzw. 1.735(3) Å) wie auch in **L9-CH₃** (1.720(2) Å bzw. 1.717(2) Å)^[56] lässt sich am besten mit jeweils einem Anteil einer Ylid- und einer Ylen-Resonanzstruktur beschreiben. Zwei strukturelle Parameter belegen dies. Zum einen ist die P1-C1-Bindung in **L8-CH₃** und **L9-CH₃** zwar signifikant länger als in den korrespondierenden nicht-stabilisierten Phosphonium-Yliden wie z. B. in Ph₃P=CH₂ mit 1.661 Å,^[58] aber auch auffällig kürzer als in P-C-Einfachbindungen.^[59] Zum Zweiten werden im Cyclopentadienyl-Ring unterschiedlich lange C-C-Bindungen gefunden. Alle Bindungslängen befinden sich im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen.^[60] Dies deutet daraufhin, dass keine Aromatizität im C5-Ring vorliegt wie es bei einer vollständigen Ladungstrennung zu erwarten wäre.

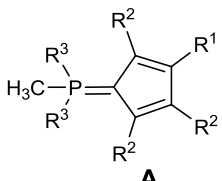
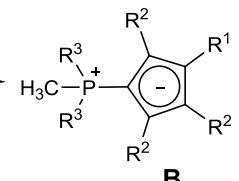
Asymmetrisch substituierte Cyclopentadienyliden-phosphorane

Die Reihe der neuen elektronenreichen Cyclopentadienyliden-phosphorane sollte um einige Derivate unterschiedlicher sterischer und elektronischer Eigenschaften erweitert werden. Durch Variation des Cp-Fragmentes lässt sich ein entscheidender Einfluss auf diese Eigenschaften ausüben. Eine Substitution des Cp-Ringes durch lediglich einen *t*Bu-Substituenten im Gegensatz zu vier Methylgruppen sollte nicht nur die Azidität der Liganden erhöhen, sondern auch planare Chiralität in den resultierenden CG-Komplexen induzieren. Durch die Umsetzung von Cyclopentadien mit Aceton in Anwesenheit eines sekundären Amins ließ sich in guten Ausbeuten 6,6-Dimethylfulven darstellen.^[61] Die Alkylolithierung mit MeLi lieferte das Lithiumsalz des Cp-Derivates.^[62] Dieser Baustein wurde, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, mit Me₂PCl oder Ph₂PCl und anschließender Quaternisierung mit MeI zu den neuen Phosphoniumsalzen **3** und **4** umgesetzt. Diese lassen sich nach der allgemeinen Synthesemethode zur Darstellung von Cyclopentadienyliden-phosphoranen (Abbildung 18) in die neuen Liganden **L10-CH₃** und **L11-CH₃** (Abbildung 19) überführen.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Ausführliche NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser neuen Verbindungen in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln sind von Interesse, da die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum Hinweise auf die Ladungsverteilung in **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** liefert. In einem schwach koordinierenden Lösungsmittel wie Benzol ist die Ylen-Struktur bevorzugt im Gegensatz zu einem koordinierenden Lösungsmittel wie THF, in dem die Ylid-Struktur bevorzugt ist. Die positive Ladung des P-Atoms ist in polaren Lösungsmitteln durch die Donoreigenschaften des Solvens besser stabilisiert. Dadurch ist das P-Atom stärker entschirmt und die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum tieffeldverschoben. Die entsprechenden Signale für die Verbindungen **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** sind in C₆D₆ relativ dazu hochfeldverschoben (Tabelle 3).

Tabelle 3: Chemische ^{31}P -NMR-Verschiebungen neuer Cyclopentadienyliden-phosphorane in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels (121.5 MHz, RT).

Verbindung	δ_{P} / ppm in C ₆ D ₆	δ_{P} / ppm in d ⁸ -thf
	 A	 B
L8-CH₃	-5.4	-3.2
L9-CH₃ ^[56]	+2.1	+2.8
L10-CH₃	-4.2	-2.2
L11-CH₃	+4.5	+6.4

Bemerkenswert sind im Gegensatz zu den relativ geringen Verschiebungsänderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR-Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln. Am Beispiel der ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **L8-CH₃** in Abbildung 21 (a in C₆D₆ und b in d⁸-thf) ist zu erkennen, dass das Dublett der phosphorgebundenen Methyl-Gruppen in d⁸-thf um fast 1 ppm tieffeldverschoben ist im Gegensatz zu einer Messung in C₆D₆. Auf der anderen Seite sind die Resonanzen für die Methylgruppen des Cyclopentadienyl-Ringes in d⁸-thf hochfeldverschoben, da bei einem hohen Ylid-Anteil die negative Ladung im Cp-Ring lokalisiert ist. Die Werte für die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum hingegen unterscheiden sich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln kaum.

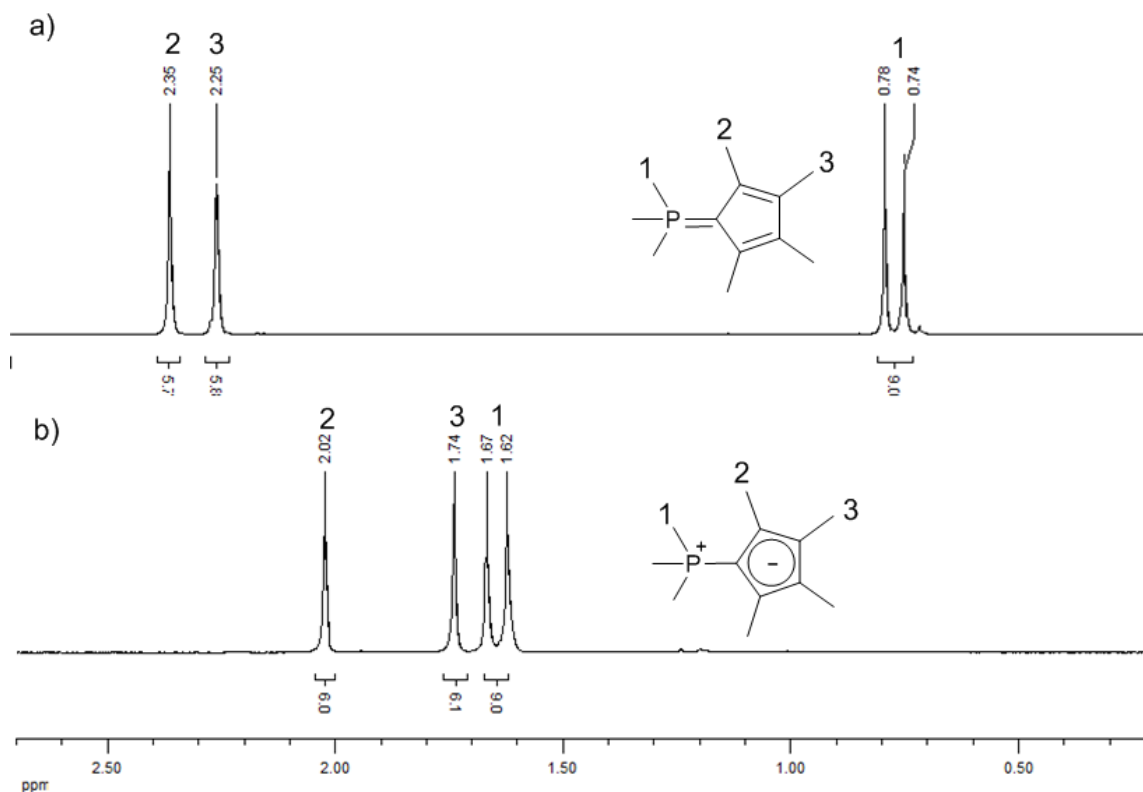


Abbildung 21: ¹H-NMR-Spektrum (300.1 MHz) von L8-CH₃ in a) C₆D₆ und b) d⁸-thf.

Sterisch besonders anspruchsvolles Cyclopentadienyliden-phosphoran

Ein weiteres Cyclopentadienyliden-Phosphoran **L12-CH₃** (Abbildung 22) wurde bei der Entwicklung eines sterisch anspruchsvollen neuen Phosphins mit einer Tetrahydropentalen-Einheit (als CpTM abgekürzt) in Reaktivitätsstudien mit verschiedenen Reagenzien von PETROV entwickelt. Das CpTM-Phosphin wurde mit MeI und BnK zum korrespondierenden Phosphorylid umgesetzt.^[63] Aufgrund seiner Analogie zu den in dieser Arbeit entwickelten Cp-P-Yliden **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** soll das Phosphorylid **L12-CH₃** in den folgenden Umsetzungen mit Seltenerdmetall-Präkursoren ebenfalls getestet werden.

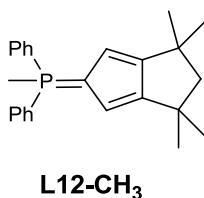


Abbildung 22: Artverwandtes Cp-P-Ylid L12-CH₃.^[63]

2.3 Optimierung der Synthese von $C_5H_4PPh_2Me$

Die zuvor vorgestellten Ligandensysteme beinhalten die teuren Bausteine C_5Me_4 und Me_2PCl . Für die technische Anwendung eines Katalysators sollte dieser möglichst kostengünstig aufgebaut werden. Vor diesem Hintergrund besteht großes Interesse an dem günstigen unsubstituierten Cyclopentadienyliden-phosphoran $C_5H_4PPh_2Me$ (**L14-CH₃**). Dieses Cyclopentadienyliden-phosphoran von BROWNIE lässt sich relativ kostengünstig aus den kommerziell erhältlichen Edukten Ph_2PCl und dem leicht zugänglichen $(C_5H_5)Na$ ^[64] darstellen.^[24] Nur 5 g C_5Me_4H kosten bereits 94.00 €, ^[65] während 1 L unsubstituiertes Dicyclopentadien im Gegensatz dazu schon für 57.90 €^[66] erhältlich ist. Der zweite Baustein Ph_2PCl ist ebenfalls kostengünstig zu erwerben. Me_2PCl für die Liganden **L8-CH₃** und **L10-CH₃** hingegen muss über eine umständliche vierstufige Synthese aus PCl_3 dargestellt werden.^[67]

L14-CH₃ ist neben dem RAMIREZ-Ylid **L13** zudem das einzige Ylid der Reihe **L8-CH₃** bis **L14-CH₃**, welches nicht hydrolyseempfindlich ist. Der einzige, aber entscheidende Nachteil ist die geringe Ausbeute von ca. 20% nach der Deprotonierung des Phosphonium-iodids (Abbildung 23).^[24]

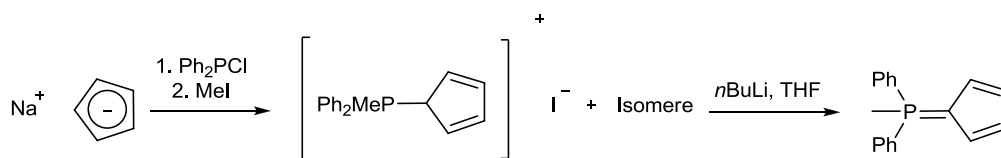


Abbildung 23: Darstellung von **L14-CH₃** nach BROWNIE.^[24]

An dieser Stelle bestand die Aufgabe darin, die Synthese von **L14-CH₃** zu optimieren, um den Weg zum Einsatz in Katalysatoren zu öffnen.

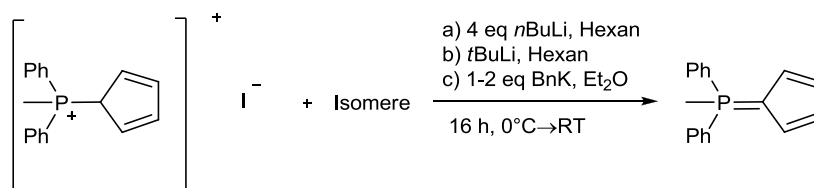


Abbildung 24: Mögliche Synthesewege zur Darstellung von **L14-CH₃**.

Es ist denkbar, dass die Deprotonierung des Phosphonium-iodids mit $nBuLi$ teilweise zum gewünschten Produkt **L14-CH₃** führt, dessen Deprotonierung zum Lithiumsalz **L14-CH₂Li** jedoch schneller verläuft als die Deprotonierung des Phosphoniumsalzes. Während der wässrigen Aufarbeitung wird **L14-CH₂Li** wieder zu **L14-CH₃** protoniert, während sich unumgesetztes Phosphoniumiodid mit der wässrigen Phase abtrennen lässt. Um eine solche Nebenreaktion unter Kontrolle zu bekommen, sollte in Variante a, Abbildung 24, ein Überschuss der Base ($nBuLi$) eingesetzt werden, um das Lithiumsalz **L14-CH₂Li** quantitativ aus dem Phosphoniumsalz zu generieren. Dieses sollte während der wässrigen Aufarbeitung zurück zum Cp-P-Ylid protoniert werden. Da selbst dieser Weg zu einer Ausbeute von nur 23% führte, wurden alternative Basen wie $tBuLi$ (b) und BnK (c) (Abbildung 24) eingesetzt.

Allerdings konnte auch unter diesen Bedingungen keine Erhöhung der Ausbeute erreicht werden.

Ein weiterer Ansatz beschäftigte sich nicht nur mit der Änderung der Deprotonierungsreagenzien, sondern mit der Änderung der Reaktionsfolge zum Aufbau des phosphorylidischen Systems. Zunächst wurde $(C_5H_4PPh_2)Li$ in sehr guten Ausbeuten aus dem entsprechenden Phosphin mit *n*BuLi nach Literaturangaben dargestellt (Abbildung 25).^[68]

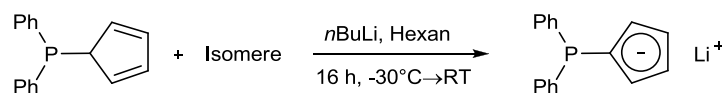


Abbildung 25: Darstellung von $(C_5H_4PPh_2)Li$.^[68]

Die anschließende Umsetzung mit MeI (Abbildung 26) führte zwar zum erwarteten Produkt, allerdings mit einer isolierten Ausbeute von lediglich 26%.

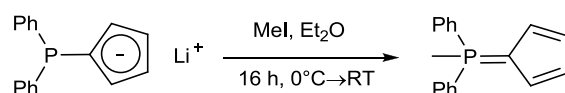


Abbildung 26: Darstellung von **L14-CH₃** auf einem neuen Syntheseweg.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit keine Verbesserung der Vorschrift zur Darstellung von **L14-CH₃** erzielt werden.

2.4 Lithium-Cyclopentadienylyden-Methylen-phosphoniumdiylide

Die Deprotonierung der Cp-P-Ylide **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** sollte zu den monoanionischen *CpPC*-Liganden führen. Das einzige bisher charakterisierte Alkali-*CpPC*-Salz von RUFANOV ist durch Reaktion des entsprechenden Ylids mit einem Alkalihydrid (NaH) zugänglich (vgl. Kapitel 1.3, Abbildung 7).^[48] Analoge Umsetzungen von **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** mit KH in THF lieferten auch nach langen Reaktionszeiten kein Produkt. Dies zeigt die höhere Azidität des von RUFANOV beschriebenen Ylids im Vergleich zu den hier vorgestellten Cp-P-Yliden **L8-CH₃** bis **L11-CH₃**. Im Umkehrschluss kann davon ausgegangen werden, dass die Liganden **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** in ihrer deprotonierten Form stärkere Elektronendoneigenschaften besitzen.

Die Reaktion von **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** mit *n*BuLi führte schließlich zur Darstellung der Lithium-Cyclopentadienylyden-Methylen-phosphoniumdiylide **L8-CH₂Li** bis **L11-CH₂Li** (Abbildung 27, **Methode A**). Diese neue Verbindungsklasse kann ebenso durch die Umsetzung der Phosphonium-iodide **1-4** in einer Eintopfreaktion, die eine Dehydrohalogenierung und eine Deprotonierung vereint, erhalten werden. (Abbildung 27, **Methode B**).

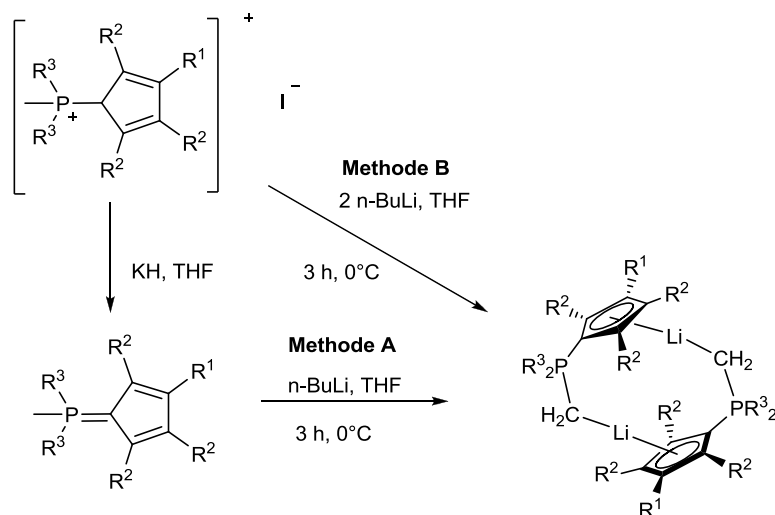


Abbildung 27: Methoden A und B zur Darstellung von Lithium-Cyclopentadienyliden-methylen-phosphoniumdiyliden ($R^1 = Me, tBu$; $R^2 = H, Me$; $R^3 = Me, Ph$).

Für die Deprotonierung ist die Verwendung eines koordinierenden Lösungsmittels wie THF oder Diethylether zur Aktivierung des verwendeten $nBuLi$ notwendig. Wurde die Reaktion in Pentan durchgeführt, konnte selbst nach 24 h kein vollständiger Umsatz festgestellt werden.

L8-CH₂Li bis **L11-CH₂Li** konnten in Form von beigen Feststoffen erhalten werden (Abbildung 28). Es handelt sich um extrem luft- und hydrolyseempfindliche Verbindungen, die sich bereits nach einen halben Tag in etherischer Lösung bei RT zersetzen. In Substanz können sie jedoch unter Inertgasatmosphäre bei $-30^\circ C$ mehrere Monate gelagert werden. Alle Lithiumsalze sind sehr gut löslich in THF, Et₂O oder Benzol und mäßig löslich in Pentan oder Hexan. Sie konnten 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Elementaranalytische und massenspektrometrische Analysemethoden lieferten aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

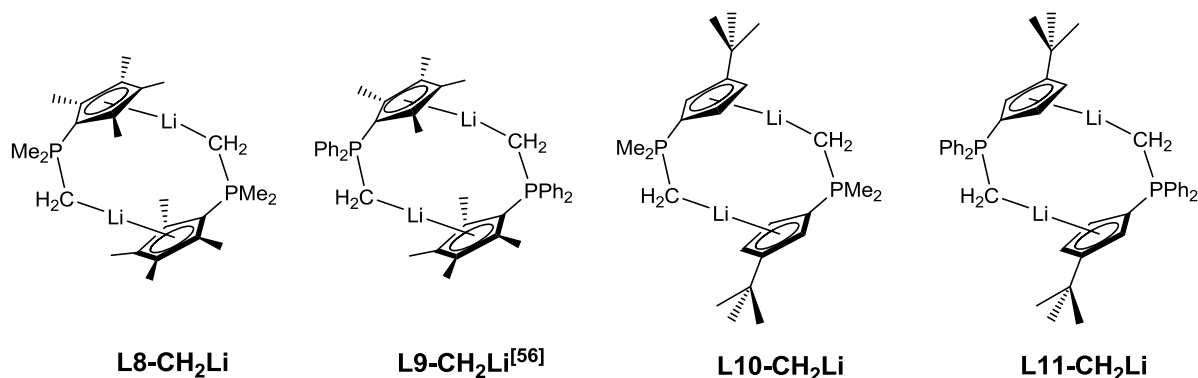


Abbildung 28: Neuartige Lithium-Cyclopentadienyliden-methylen-phosphoniumdiylide.

Verbindung **L9-CH₂Li** wurde als erstes Lithiumorganyl dieser Reihe im Rahmen der Diplomarbeit von LICHTENBERG dargestellt und strukturell untersucht. Erste Versuche zeigten, dass sich der Ligand erfolgreich auf Cu(I)-Verbindungen ummetallieren lässt.^[56]

Kristallographische Charakterisierung

LICHTENBERG konnte durch die Struktur-Untersuchung von **L9-CH₂Li** die unerwartet gute Löslichkeit der Verbindung nicht nur in etherischen Lösungsmitteln, sondern auch in Kohlenwasserstoffen erklären. Es bilden sich molekulare Dimere, in denen Lithium pseudotetraedrisch von dem Cyclopentadienylanion und der Methylengruppe zweier verbrückender, nicht-chelatisierender, *CpPC*-Liganden umgeben ist. Die zusätzliche Koordination von polaren Solvensmolekülen an das Lithium-Zentralatom ist nicht notwendig, was die starke Elektronendonorfähigkeit der beiden ylidischen Koordinationsseiten des *CpPC*-Ligandsystems hervorhebt.

Lithium-Komplexe von Phosphoniumdiyliden sind seit 1949 bekannt und werden seit je her als Transmetallierungsreagenzien eingesetzt.^[7,69] Dennoch haben sie sich ihrer XRD-strukturellen Untersuchung mehr als drei Jahrzehnte lang entzogen.^[70] Bis heute wurden lediglich die Strukturen von drei Beispielen dieser Verbindungsklasse durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 29, **I**^[70] **II**,^[71] **III**^[72]). Eine zu der von **L9-CH₂Li** ähnliche Struktur ist nur für Verbindung **I** zu finden, in der beide ylidische Kohlenstoff-Atome an jeweils ein Lithium-Ion verbrückend koordinieren. In der Struktur von **I** wird allerdings die bevorzugte Koordinationszahl von vier durch Wechselwirkung mit Solvensmolekülen (in diesem Fall Dioxan) erreicht. In Verbindung **II** findet eine Koordination durch lediglich ein ylidisches C-Atom des Phosphoniumdiylids statt. In Verbindung **III** sind die Li-C_{Methylen}-Bindungsabstände im Vergleich zu den anderen Beispielen verlängert, da eine zusätzliche Stabilisierung durch TMEDA und einen Phenylsubstituenten erreicht wird.

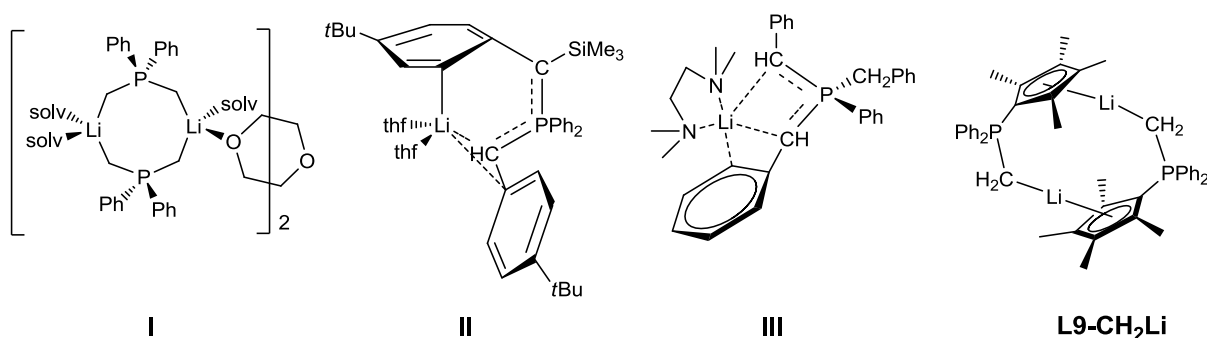
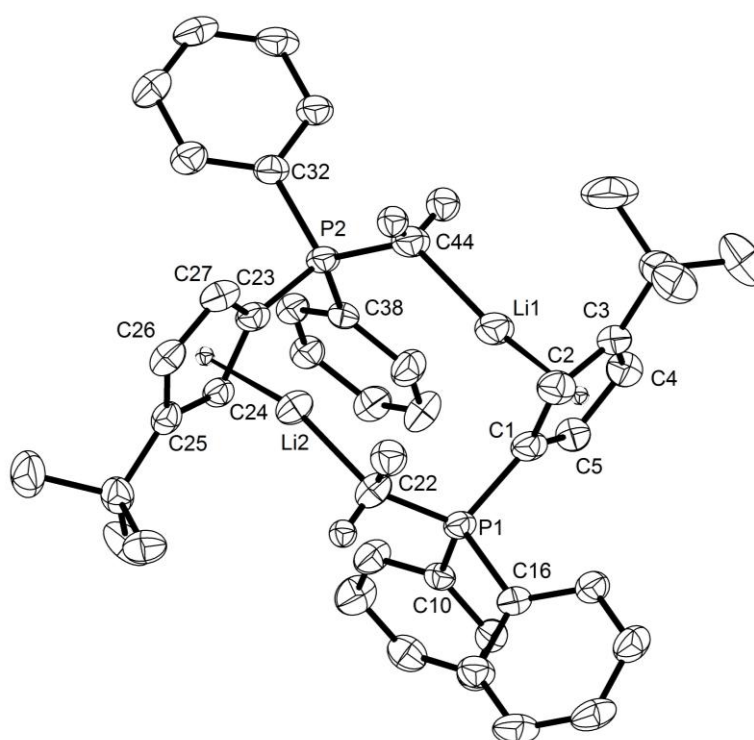


Abbildung 29: Bislang strukturell charakterisierte Lithium-Phosphoniumdiylide **I**,^[70] **II**,^[71] **III**^[72] und **L9-CH₂Li**.^[56]

Einkristalle der neuen Verbindung **L11-CH₂Li** wurden aus einer Hexanlösung bei 4°C erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 gezeigt, und es wird deutlich, dass sie stark der Struktur von **L9-CH₂Li** ähnelt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 angegeben.

L11-CH₂Li kristallisiert analog zu **L9-CH₂Li** in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Lithiumion in **L11-CH₂Li** wird ebenfalls im η^5 -Modus von dem Cp-Ring und im η^1 -Modus von der Methylen-Einheit eines verbrückenden *CpPC*-Diylids koordiniert. Es wird analog zur Struktur von **L9-CH₂Li** keine Koordination von Solvensmolekülen beobachtet.

Abbildung 30: Molekülstruktur von L11-CH₂Li.Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen in Å von L11-CH₂Li.

Abstände / Å		Abstände / Å	
Li1-Cp _{Zentroid}	1.880	Li2-Cp _{Zentroid}	1.912(3)
Li1-C44	2.099(4)	Li2-C22	2.106(4)
P1-C1	1.774(2)	P2-C23	1.763(2)
P1-C22	1.708(3)	P2-C44	1.726(2)
C1-C2	1.411(3)	C23-C24	1.428(3)
C2-C3	1.402(3)	C24-C25	1.401(3)
C3-C4	1.405(3)	C25-C26	1.419(3)
C4-C5	1.392(3)	C26-C27	1.397(3)
C1-C5	1.419(3)	C23-C27	1.417(3)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von L11-CH₂Li.

Winkel / °		Winkel / °	
Cp _{Zentroid} -Li1-C44	172.5	C23-P2-C44	112.6(1)
C1-P1-C10	107.6(1)	C32-P2-C38	103.7(1)
C1-P1-C16	106.8(1)	C32-P2-C44	114.8(1)
C1-P1-C22	112.1(1)	C38-P2-C44	110.1(1)
Cp _{Zentroid} -Li2-C22	165.2		

Die $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Li-C}$ -Bindungswinkel liegen im Bereich von $165.2(2)^\circ$ ($\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Li2-C22}$) und $172.5(2)^\circ$ ($\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Li1-C44}$). Die leichte Abwinkelung von einer linearen Anordnung lässt sich auf die erzwungene Konformation im Dimer zurückführen. Die $\text{Li-C}_{\text{Methylen}}$ -Bindungslängen von $2.099(4) \text{ \AA}$ für Li1-C44 und $2.106(4) \text{ \AA}$ für Li2-C22 sind geringfügig kürzer verglichen mit den entsprechenden Bindungen in den anderen kristallographisch charakterisierten Lithium-Phosphoniumdiyliden **I-III** (Abbildung 29) ($d(\text{Li-C}_{\text{Methylen}}) = 2.14(2)\text{-}2.22(2) \text{ \AA}$).^[70,71,72] Dies lässt sich darauf zurückführen, dass in den Letzteren zusätzlich neutrale Donormoleküle an das Metallzentrum koordinieren. In Verbindung **L9-CH₂Li** befinden sich die Bindungslängen mit $2.112(3) \text{ \AA}$ und $2.091(3) \text{ \AA}$ ^[56] für $d(\text{Li-C}_{\text{Methylen}})$ im gleichen Bereich wie in **L11-CH₂Li**.

Alle Werte für die $\text{Li-Cp}_{\text{Zentroid}}$ -Bindungslängen sind im Bereich der literaturbekannten Lithium-Komplexe mit einem $\eta^5\text{-Cp}$ -Strukturmotiv.^[73] Die $\text{Li-Cp}_{\text{Zentroid}}$ -Abstände in **L11-CH₂Li** sind im Gegensatz zu **L9-CH₂Li** ($1.847(2) \text{ \AA}$ - $1.866(2) \text{ \AA}$) mit $1.880(4) \text{ \AA}$ für $d(\text{Li1-Cp}_{\text{Zentroid}})$ bis $1.912(3) \text{ \AA}$ für $d(\text{Li2-Cp}_{\text{Zentroid}})$ geringfügig länger. Dies lässt sich durch die stärkere Elektronendonorfähigkeit des C_5Me_4 -Fragments und den höheren sterischen Anspruch des $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$ -Restes erklären. Die C-C-Bindungslängen des Cp-Fragmentes in **L11-CH₂Li** liegen analog zu **L9-CH₂Li** zwischen den Werten für C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen wie es für ein delokalisiertes π -Elektronen-System zu erwarten ist. Die Phosphor-Atome in **L11-CH₂Li** sind leicht verzerrt tetraedrisch umgeben ($\angle(\text{C-P-C}) = 103.7(1)^\circ\text{-}114.8(1)^\circ$).

Verbindung **L11-CH₂Li** kann zum einen als ein Lithium-Phosphoniumdiylid oder zum anderen als ein Lithium-Cyclopentadienid-Derivat mit einem neutralen zusätzlichen Koordinationsarm bezeichnet werden. Die erstgenannten Komplexe sind in der Regel monomer oder dimer und wurden bisher nur mit zusätzlichen neutralen Liganden, meist Lösungsmittel, am Metallzentrum beobachtet.^[70,71,72] Lithium-Cyclopentadienid-Komplexe wie z. B. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Li})_n$ bilden für gewöhnlich polymere Strukturen im Festkörper.^[74] Die dimere Strukturordnung und die Abwesenheit eines zusätzlichen neutralen Donors machen die Strukturen von **L9-CH₂Li** und **L11-CH₂Li** einzigartig. **L11-CH₂Li** reiht sich neben **L9-CH₂Li** in eine neue Klasse an Phosphoniumdiyliden mit vielversprechenden Eigenschaften ein. Die strukturellen Ähnlichkeiten beider Verbindungen sowie die ähnlichen Löslichkeiten lassen auch für **L8-CH₂Li** und **L10-CH₂Li** ähnliche Strukturen erwarten.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Während die Verbindungen **L8-CH₂Li** und **L9-CH₂Li** im Festkörper als Dimer vorliegen, wird die Struktur in Lösung vermutlich stark durch die Donoreigenschaften des jeweiligen Lösungsmittels beeinflusst. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit der Aufspaltung des Signals der Methylen-C-Atome. Während in einem polaren Lösungsmittel wie THF keine engen $\text{Li-C}_{\text{Methylen}}$ - oder Li-Cp -Kontakte ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_4$ für **L8/L9-CH₂Li**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$ für **L10/L11-CH₂Li**) detektiert werden konnten, zeigen beide Donorfunktionalitäten in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol Wechselwirkungen mit dem Lithium-Zentrum. Beispielhaft sind in Abbildung 31 die Signale der Methylen-C-Atome der Verbindung **L8-CH₂Li** in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

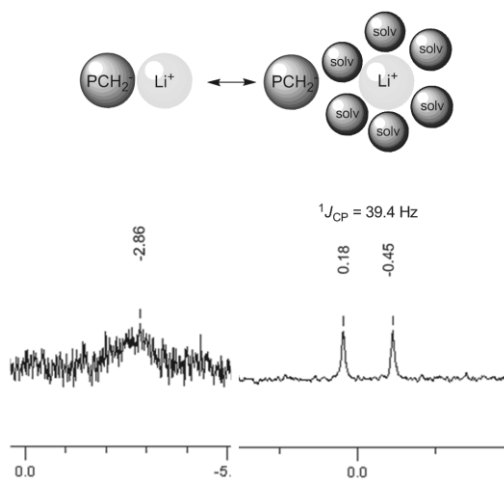


Abbildung 31: ^{13}C -NMR-Signal des Methylen-C-Atoms von $\text{L8-CH}_2\text{Li}$ in C_6D_6 in einem Kontaktionenpaar (links) und in d^8 -thf in einem solvensgetrennten Ionenpaar (rechts).

Im rechten Teil der Abbildung 31 ist ein Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{L8-CH}_2\text{Li}$ in d^8 -thf abgebildet. Im solvensgetrennten Ionenpaar ist lediglich die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung zu beobachten. In C_6D_6 hingegen zeigt sich ein stark verbreitertes Signal. Für ein Kontaktionenpaar ist aufgrund der Nachbarschaft des ^{31}P - ($I = 0.5$, $N = 100\%$), des ^6Li - ($I = 1$, $N = 7.4\%$) oder auch des ^7Li -Kerns ($I = 1.5$, $N = 92.6\%$) ein dt bzw. ein dq, die sich überlagern, zu erwarten. Dieses ist allerdings nicht aufgelöst.

Die für eine LiCp -Verbindung bemerkenswert gute Löslichkeit führt zu gut aufgelösten Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum. In Abbildung 32 ist das vollständige ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{L8-CH}_2\text{Li}$ in d^8 -thf abgebildet.

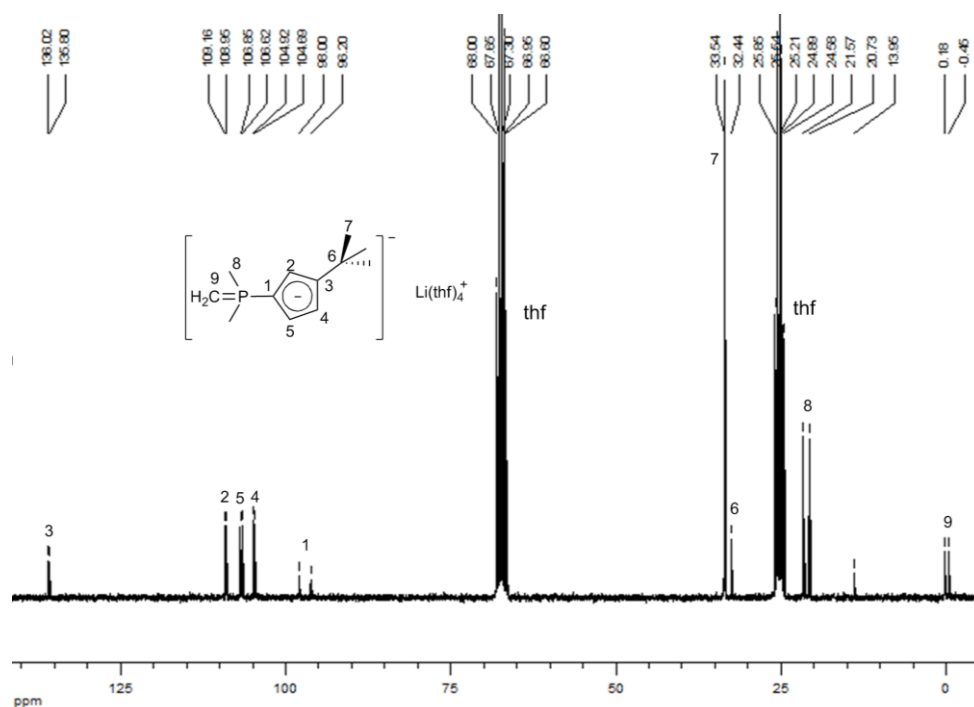


Abbildung 32: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{L10-CH}_2\text{Li}]$ (d^8 -thf, 62.8 MHz).

Diese exemplarisch für Verbindung **L8-CH₂Li** dargestellten Ergebnisse lassen sich ebenfalls für die verwandten Verbindungen **L9-CH₂Li**, **L10-CH₂Li** und **L11-CH₂Li** beobachten. Die chemischen Verschiebungen für die Methylen-C-Atome aller in einem polaren und einem unpolaren Lösungsmittel sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Chemische ¹³C-NMR-Verschiebungen der Methylen-C-Atome von [LX-CH₂Li] (X = 8-11) in Abhängigkeit des Lösungsmittels.

Verbindung	δ_C / ppm in C ₆ D ₆ (Multiplizität)	δ_C / ppm in d ⁸ - thf (Multiplizität)	¹ J _{CP} / Hz
L8-CH₂Li	2.1 (m)	4.8 (d)	44.4
L9-CH₂Li ^[56]	-1.2 (m)	0.7 (d)	41.2
L10-CH₂Li	-4.2 (m)	-0.1 (d)	39.4
L11-CH₂Li	-4.5 (m)	2.7 (d)	38.8

Die Wechselwirkung des Cyclopentadienyl-Ringes mit dem Lithiumzentrum wurden durch ⁷Li-NMR-Spektroskopie nach einer Methode von COX *et al.* untersucht.^[75] COX beschreibt, dass Hochfeldverschiebungen der Signale von Lithium-Cyclopentadienid-Verbindungen im ⁷Li-NMR-Spektrum ein Indiz für ein Kontaktionenpaar sind. Tieffeldverschiebungen dagegen beweisen die Existenz eines solvensgetrennten Ionenpaares. Die NMR-Verschiebungen im ⁷Li-NMR-Spektrum befinden sich in einen kleinen Bereich von etwa 10 ppm (+1.5 ppm bis -9.00 ppm; $\delta_{Li}(LiBr) = 0.00$ ppm).^[76] Zur Auswertung der NMR-Daten wurden Referenzdaten von C₅H₅Li aus den Arbeiten von COX herangezogen. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Pentan oder Benzol bilden sich gemäß ⁷Li-NMR-spektroskopischer Befunde für alle Verbindungen **L8-CH₂Li** bis **L11-CH₂Li** Kontaktionenpaare, während in Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels, wie THF, solvensgetrennte Ionenpaare entstehen. Die chemischen Verschiebungen im ⁷Li-NMR-Spektrum für die hier vorgestellten Verbindungen in THF liegen im Bereich von -2.39 bis 1.11 ppm, während sie in unpolaren Lösungsmitteln hochfeldverschoben zwischen -5.20 bis -7.02 ppm erscheinen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Chemische ⁷Li-NMR-Verschiebungen von [LX-CH₂Li] (X = 8-11) in Abhängigkeit des Lösungsmittels.

Verbindung	δ_{Li} /ppm in Pentan	δ_{Li} /ppm in Benzol	δ_{Li} /ppm in THF	δ_{Li} /ppm in HMPT
L8-CH₂Li	-5.92	-6.36	1.11	-
L9-CH₂Li ^[56]	-5.20	-5.54	-0.89	-
L10-CH₂Li	-6.62	-7.02	-2.39	-
L11-CH₂Li	-5.98	-6.35	0.92	-
C₅H₅Li ^[75]	-	-	-8.37	-0.88

Solvensgetrennte Ionenpaare der Phosphoniumdiylide in Lösung und im Festkörper wurden zuvor für Komplexe des Calciums und des Bariums in der Literatur vorgestellt.^[44b,44c] Die

Erdalkalimetalle weisen im Vergleich zu Lithium eine höhere Tendenz zur Bildung von ionischen Strukturen auf. Detaillierte Studien über Li-C-Bindungen in Phosphoniumdiyliden in Lösung wurden allerdings bisher nicht durchgeführt. Erwähnt sei an dieser Stelle nur eine Arbeit von SCHMIDBAUR über Lithium-Phosphoniumdiylide des Typs $[(\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2)\text{Li}]$, in der die Äquivalenz der beiden ylidischen Methylen-Gruppen in Lösung per ^1H -NMR-Spektroskopie bewiesen wurde.^[77]

3 Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetalle

Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexe sind mit fast allen Metallen des p- und d-Blockes untersucht worden.^[23,25] Bislang unbekannt sind entsprechende Komplexe mit Seltenerdmetallen.

In ersten Versuchen mit dem Stammvater aller Cp-P-Ylide, dem *Ramirez*-Ylid $C_5H_4PPh_3$ (**L13**), sollte erstmalig die Reaktivität gegenüber Seltenerdhalogeniden in THF untersucht werden.

Zunächst wurde $[YCl_3(dme)_2]$ mit **L13** bei 0°C in THF umgesetzt (Abbildung 33). Per ^{13}P -NMR-Spektroskopie wurde mit 92% Anteil das Signal für den freien Liganden bei $\delta_P = 12.3$ ppm detektiert. Mit einem Anteil von 8% lässt sich ein neues Signal bei $\delta_P = 15.4$ ppm beobachten. Hier handelt es sich vermutlich um das Signal des gewünschten Produktes $[L13YCl_3(thf)_2]$, in dem ein THF-Ligand durch **L13** verdrängt wurde.

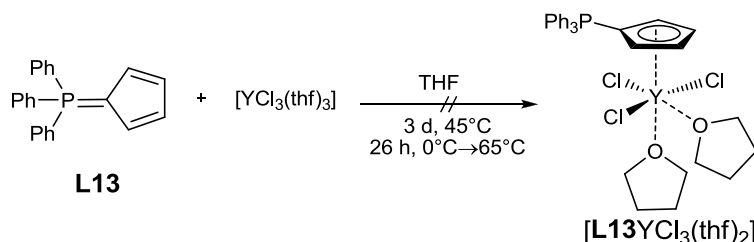


Abbildung 33: Versuch zur Darstellung von $[L13YCl_3(thf)_2]$.

Da bei RT der THF-Ligand und **L13** um die Koordinationsstelle am Y-Atom konkurrieren, wurde das Verhalten bei erhöhter Temperatur untersucht. Nach Erhitzen auf 65°C wurden jedoch zusätzliche Signale von Nebenprodukten im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

In einem weiteren Versuch wurde **L13** mit $[LaBr_3(dme)_2]_2$ umgesetzt, um den entsprechenden Halbsandwich-Komplex zu erhalten (Abbildung 34). Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der koordinierten und nicht koordinierten Spezies zeigt sich in einem stark verbreiterten Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei RT ($\delta_P = 12$ -14 ppm, THF). Während im 1H -NMR-Spektrum des Liganden zwei getrennte Signale für die Cp-Protonen beobachtet werden, erscheint im Produktspektrum nur ein stark verbreitertes Signal mit einem Integral von vier. Die Basizität des Cp-Ringes von **L13** scheint nicht auszureichen, um einen konkurrierenden THF-Liganden aus der Koordinationsphäre zu verdrängen.

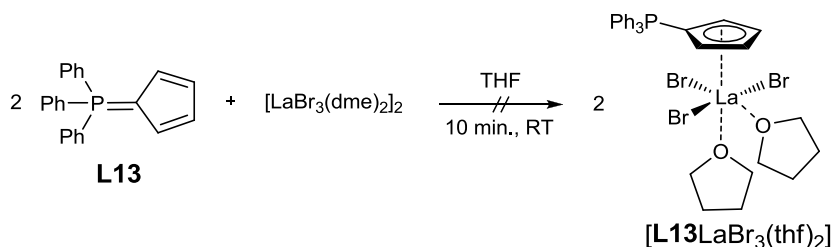


Abbildung 34: Versuch zur Darstellung von $[L13LaBr_3(thf)_2]$.

Um zu zeigen, dass es sich bei dem verbreiterten Signal bei RT um das gemittelte Signal zweier Spezies, nämlich von **L13** und **[L13LaBr₃(thf)_n]**, handelt, wurden VT-NMR-Messungen durchgeführt. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 8 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei tiefen Temperaturen ein großer Anteil (93%) an **L13** vorliegt und sich erst bei RT ein dynamisches Gleichgewicht zwischen koordinierendem und nicht koordinierendem P-Ylid einstellt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt sich selbst bei 333 K unverändert.

Tabelle 8: Temperaturabhängigkeit der chemische ³¹P-NMR-Verschiebungen der Umsetzung von **L13** mit **[LaBr₃(dme)₂]** (d⁸-thf, 161.9 MHz).

Temperatur / K	δ _P / ppm
194	17.3 (7%), 13.7 (93%, L13)
233	17.3 (20%), 13.7 (80%, L13)
293	15.0 (sehr breites Signal)
313	15.0 (sehr breites Signal)
328	15.1 (sehr breites Signal)
333	15.3 (sehr breites Signal)

Um das Problem der mangelnden Koordinationsfähigkeit im Vergleich zu THF zu umgehen, wurden die in Kapitel 2.2 vorgestellten Liganden **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** entwickelt. Zum einen sind die neuen Ligandsysteme löslicher in gängigen organischen Lösungsmitteln und zum anderen weisen sie aufgrund der elektronenschiebenden Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring eine höhere Basizität auf.

NEUWALD konnte zeigen, dass die Reaktion des elektronenreichen Liganden **L8-CH₃** mit **[CrCl₃(thf)₃]** das neue neutrale LEWIS-Säure-Base-Addukt **[L8-CH₃CrCl₃]** liefert.^[31] Aus diesem Grund wurden weitere Umsetzungen von **L8-CH₃** mit Halogeniden der Gruppe 3 zu Halbsandwich-Komplexen, die mit weniger basischen Phosphoryliden wie dem RAMIREZ-Ylid **L13** nicht zugänglich sind, durchgeführt. Bei RT in THF konnten **[L8-CH₃ScCl₃(thf)_n]**, **[L8-CH₃YCl₃(thf)_n]** und **[(L8-CH₃LaBr₃(thf)₂)]** als erste Cyclopentadienyliden-phosphoran-Komplexe der Seltenerdmetalle synthetisiert werden (Abbildung 35).

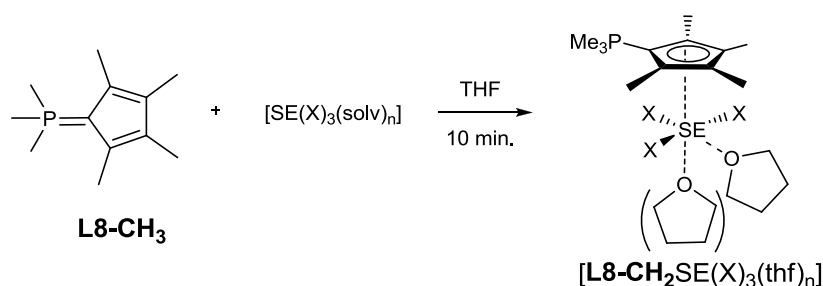


Abbildung 35: Darstellung von **[(L8-CH₃)SE(X)₃(thf)₁₋₂]** (SE = Sc, Y, La; X = Cl, Br; solv = dme, thf; n = 2-4).

Die Charakterisierung dieser neuen Komplexe stellt eine große Herausforderung dar, da schon nach wenigen Minuten in Lösung die Bildung des Phosphoniumsalzes (C₅Me₄HPMe₃)X beobachtet wird. Bei dieser Folgereaktion handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Umylidierung, bei der das P-Ylid in **[L8-CH₃SE(X)₃(thf)_n]** als Base fungiert und die Abspaltung von HCl von einem weiteren Äquivalent **[L8-CH₃SE(X)₃(thf)_n]** ermöglicht (Abbildung 36).

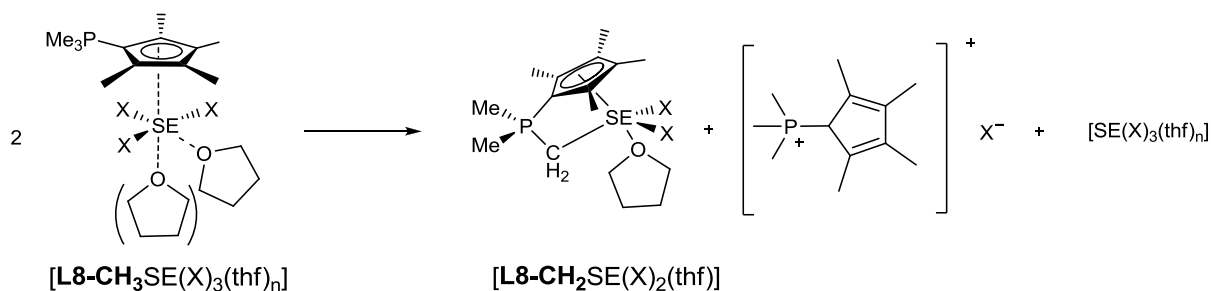


Abbildung 36: Mögliche Umylidierung als Folgereaktion aus $[\text{L8-CH}_3\text{SE(X)}_3(\text{thf})]$.

1977 wurde von SCHMIDBAUR eine Umylidierungsreaktion an einem Titan(IV)-Komplex unter dem Einsatz eines Überschusses an P-Ylid beobachtet.^[78,79] Zudem wurden von SUNDERMEYER und Mitarbeitern *via* Umylidierung Phosphonium-Methylidyn-Komplexe des Wolframs,^[80] Rheniums^[81] und Niobs^[82] mit d⁰-Konfiguration dargestellt.

In zukünftigen Arbeiten könnte untersucht werden, ob eine Umsetzung von zwei Äquivalenten L8-CH_3 mit SE-Halogeniden unter Umylidierung gezielt zu Komplexen des Typs $[\text{LX-CH}_2\text{SECl}_2]$ und den entsprechenden Phosphoniumsalzen führt.

Die neuen Verbindungen $[\text{L8-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$, $[\text{L8-CH}_3\text{ScCl}_3(\text{thf})_n]$ und $[\text{L8-CH}_3\text{YCl}_3(\text{thf})_n]$ wurden aufgrund ihrer Instabilität nur durch ¹H-NMR und ³¹P-NMR- und nicht durch ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Für die Verbindung $[\text{L8-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$ war es dennoch möglich, Einkristalle aus einer THF-Lösung bei -30°C zu erhalten. Dies ist das erste kristallographisch charakterisierte LEWIS-Säure-Base-Addukt eines Seltenerdmetalls mit einem neutralen η⁵-gebundenen Cyclopentadienyliden-phosphoran. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 37 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 dargestellt.

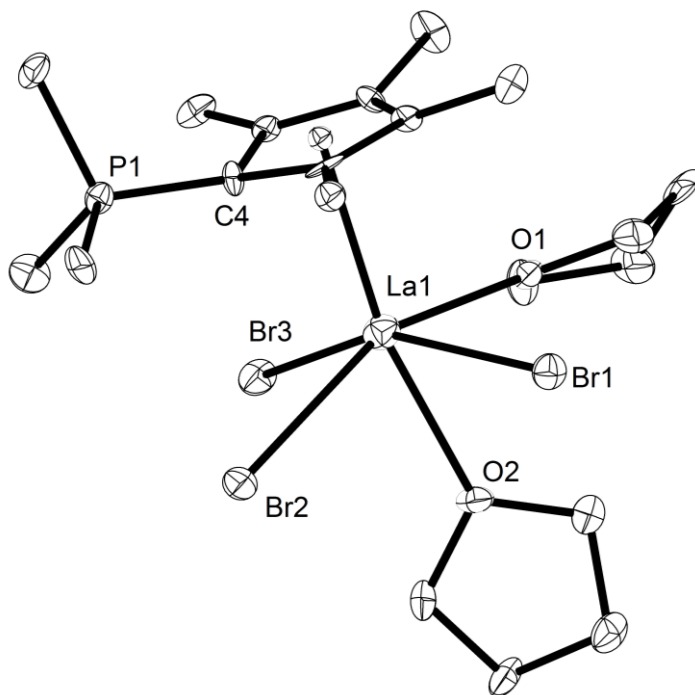


Abbildung 37: Molekülstruktur von $[\text{L8-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$.

Verbindung [**L8-CH₃**LaBr₃(thf)₂] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zudem befinden sich vier nicht koordinierte THF-Moleküle in der Elementarzelle.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° von [L8-CH₃**LaBr₃(thf)₂].**

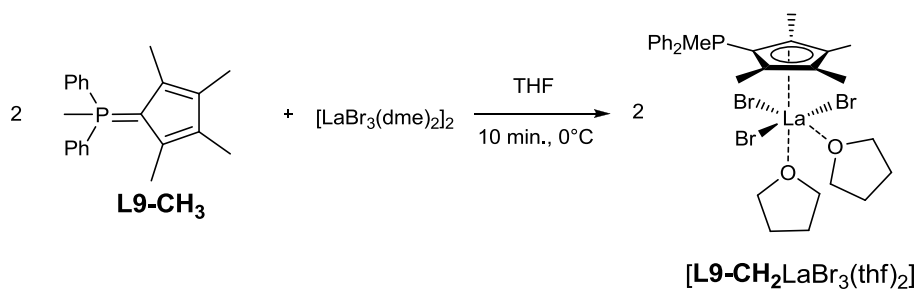
	Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °
Cp _{Zentroid} -La1	2.640	Cp _{Zentroid} -La1-O2	167.5
P-C4	1.752(1)	Cp _{Zentroid} -La1-Br1	101.0
La1-Br1	2.955(3)	Cp _{Zentroid} -La1-Br2	107.2
La1-Br2	2.961(2)	O2-La1-Br1	77.2(2)
La1-Br3	2.936(2)	O2-La1-Br3	78.2(2)
La1-O1	2.543(8)	Br1-La1-Br2	89.9(1)
La1-O2	2.568(8)	O1-La1-Br	87.6(2)

Im Vergleich zum nichtkoordinierenden Liganden **L8-CH₃** (*d*(P-C_{Cp}) = 1.736(6) Å) ist die P-C_{Cp}-Bindung in [**L8-CH₃**LaBr₃(thf)₂] elongiert (*d*(P-C_{Cp}) = 1.752(1) Å). Dieses Resultat wurde auch für die Verbindung [**L8-CH₃**CrCl₃] (*d*(P-C_{Cp}) = 1.781(3) Å) beobachtet und deutet auf einen höheren zwitterionischen Charakter dieses Liganden in Komplexverbindungen hin. Die Cp_{Zentroid}-La1-Bindung ist mit einem Wert von 2.640(5) Å nur geringfügig länger als typische Cp_{Zentroid}-La1-Bindungen in η⁵-(C₅Me₄R)-Komplexen wie z. B. [La(C₅Me₄H)₃] (2.616 Å).^[83] Über Mono-Cp-Derivate des Lanthans ist relativ wenig bekannt. Neben sterisch anspruchsvollen Dialkylverbindungen wie [(C₅Me₅)La(CH(SiMe₃)₂)₂]^[84] und sterisch anspruchsvollen Indenylverbindungen wie ein Heptamethylinde-nyl-Dichloro-Komplex^[85] sind nach bestem Wissen der Autorin bisher keine Mono-Tetramethylcyclopentadienyl-Halogenido-Verbindungen in der Literatur beschrieben worden.

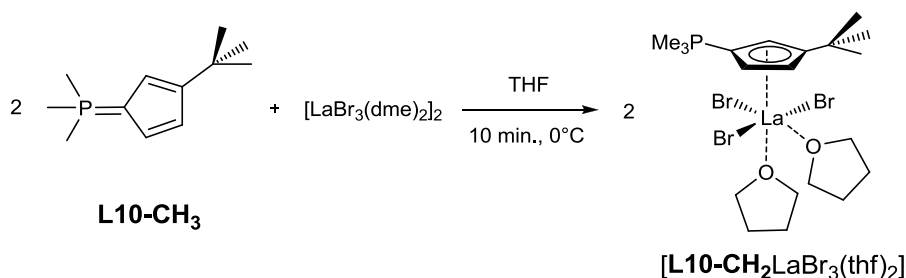
Das Haupthindernis für eine Charakterisierung dieser neuen Komplex-Klasse ist die Unlöslichkeit der Verbindung in unpolaren organischen Lösungsmitteln sowie die Zersetzung in polaren Lösungsmitteln wie d⁸-thf, CD₃CN, CDCl₃, CD₂Cl₂, oder d⁵-Pyridin zum Phosphoniumsalz (Me₃PC₅Me₄H)X (X = Cl, Br). Massenspektrometrische Ergebnisse (EI-, ESI-, FD-MS) zeigten lediglich die Signale des freien Liganden **L8-CH₃**. Selbst Elementaranalysen des kristallisierten Materials konnten aufgrund der Verunreinigung an Phosphoniumsalz leider keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern.

Die Verwendung der systematisch aufgebauten Verbindungen **L9-CH₃** bis **L12-CH₃** mit unterschiedlichen elektronischen wie auch sterischen Eigenschaften könnte sich positiv auf die Stabilität der resultierenden Halbsandwich-Komplexe auswirken.

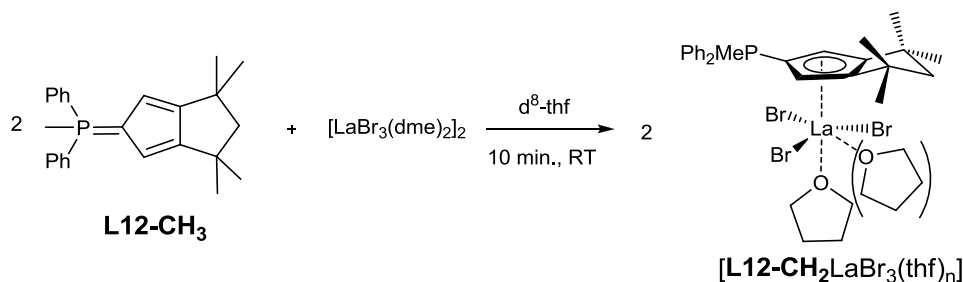
L9-CH₃ wurde mit [LaBr₃(dme)₂]₂ in THF bei 0°C umgesetzt (Abbildung 38). Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle nach 10 min. zeigt die Bildung eines Signals bei δ_P = 12.1 ppm (70%) für das gewünschte Produkt und zwei zusätzlicher Signale bei δ_P = 21.9 ppm (24%) und δ_P = 10.4 ppm (6%) für zwei Isomere des Phosphoniumsalzes. Die mäßige Löslichkeit in d⁸-thf ließ eine Charakterisierung nur per ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-, jedoch nicht per ¹³C-NMR-Spektroskopie zu.

Abbildung 38: Darstellung von $[\text{L9-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$.

Ligand **L10-CH₃** wurde analog mit $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ umgesetzt (Abbildung 39). Die gewünschte Verbindung $[\text{L10-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]$ konnte ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch ($\delta_{\text{P}} = 12.1 \text{ ppm}$) charakterisiert werden. Als Verunreinigung ließen sich die Isomere des korrespondierenden Phosphoniumsalzes NMR-spektroskopisch ($\delta_{\text{P}} = 21.9, 10.4 \text{ ppm}$) detektieren. Aufgrund dieser Verunreinigung ist eine weitere Charakterisierung von $[\text{L10-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]$ nicht möglich.

Abbildung 39: Darstellung von $[\text{L10-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$.

Das sterisch anspruchsvollste Cyclopentadienyliden-phosphoran **L12-CH₃**^[63] wurde in einer Umsetzung mit $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ im NMR-Maßstab in $\text{d}^8\text{-thf}$ zur Reaktion gebracht (Abbildung 40). Aufgrund der relativ guten Löslichkeit von $[\text{L12-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$ in $\text{d}^8\text{-thf}$ konnte die Verbindung sowohl ^1H -, ^{31}P - als auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Alle Signale der Verbindung $[\text{L12-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$ bis auf das phosphorgebundene C_{Cp} -Atom konnten mittels 2D-Spektroskopie zugeordnet werden. Bereits nach 10 min. bei RT waren jedoch neben dem Produktsignal bei $\delta_{\text{P}} = 13.3 \text{ ppm}$ Signale zweier Isomere des entsprechenden Phosphoniumsalzes mit chemischen Verschiebungen von 41.3 ppm (25.1%) und 27.4 ppm (10.9%) zu beobachten.

Abbildung 40: Darstellung von $[\text{L12-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_n]$ ($n = 1, 2$).

Die hier dargestellten Experimente belegen die erstmalige Bildung von Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexen der Seltenerdmetalle. Ihre Reindarstellung wird allerdings durch ihre Instabilität sehr erschwert.

4 *CpPC-Constrained-Geometry-Komplexe* der Seltenerdmetalle

4.1 *CpPC-Aryl-Constrained-Geometry-Komplexe* der Seltenerdmetalle

Chelatstabilisierte Benzylamin-Komplexe der Seltenerdmetalle Yttrium und Lutetium eigneten sich bereits in der *CpSiN=P*-Chemie als hervorragende Präkursoren (vgl. Kapitel I). Folgende Arbeiten sollten sich darauf konzentrieren Vorstufen des Typs [SE(dmab)₃] für die Metallierung der neuen Cyclopentadienyliden-phosphorane zu verwenden, um erstmals *CpPC-Constrained-Geometry-Komplexe* darzustellen.

4.1.1 Darstellung von [(C₅Me₄PR₂CH₂)Y(dmab)₂]

Im ersten Versuch wurde **L8-CH₃** mit [Y(dmab)₃]^[86] bei RT in Benzol umgesetzt. Per ³¹P-NMR-spektroskopischer Kontrolle lässt sich nach einer Stunde neben dem Ligandensignal ($\delta_P = -5.4$ ppm, 46%) ein neues Signal bei $\delta_P = 5.2$ ppm mit einem Integral von 54% als Dublett detektieren. Dieses Aufspaltungsmuster ist das erste eindeutige Indiz dafür, dass das Yttriumatom von der Methylen-Einheit des Liganden koordiniert wird. Mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PY} = 7.6$ Hz macht sich die Nähe des Yttrium-Kerns über die CH₂-Brücke im Phosphor-Kern bemerkbar. Dieser Wert ist vergleichbar mit in der Literatur angegebenen $^2J_{PY}$ -Kopplungen von 6.5 Hz für [Y((OPh₂P)₂C(P=O)Ph₂)₃]^[87] und 8.7 Hz für [Y(OSiPh₃)₃(OP^{*n*}Bu₃)₂]^[88]. Diese Daten stehen im Einklang mit der Bildung von [**L8-CH₂**Y(dmab)₂] (Abbildung 41).

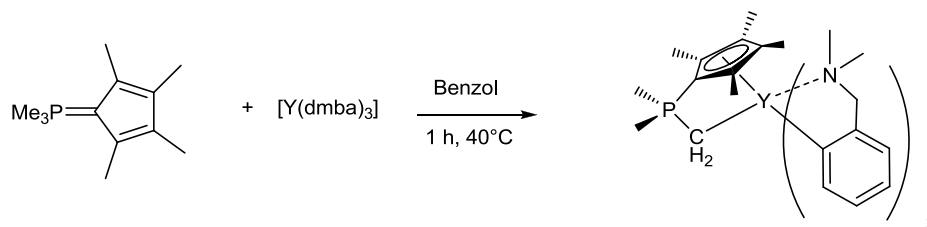


Abbildung 41: Darstellung von [**L8-CH₂**Y(dmab)₂].

Daraufhin wurde die Reaktionslösung für 1 h bei 40°C erhitzt. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt den quantitativen Umsatz des Liganden **L8-CH₃** (Abbildung 42).

Das Lösungsmittel und entstandenes H(dmab) wurden im Feinvakuum bei 40°C entfernt. Der Rückstand wurde aus Hexan bei -30°C ausgefällt. Die Verbindung [**L8-CH₂**Y(dmab)₂] wurde

per 2D-NMR-Spektroskopie in C_6D_6 charakterisiert. Für die Methylen-Brücke zwischen dem P- und dem Y-Atom wird ein Signal bei $\delta_H = 0.01$ ppm mit einer $^2J_{HP}$ -Kopplungskonstante von 10.0 Hz beobachtet. Das Dublett erscheint zusätzlich leicht verbreitert, daher ist neben der Kopplung zum Phosphor-Kern die Yttrium-Wasserstoff-Kopplung nicht aufgelöst. Ein Dublett für die phosphorgebundenen Methyl-Gruppen erscheint im Vergleich zum Liganden ($\delta_H(C_6D_6) = 0.76$ ppm) leicht tieffeldverschoben bei $\delta_H = 1.12$ ppm.

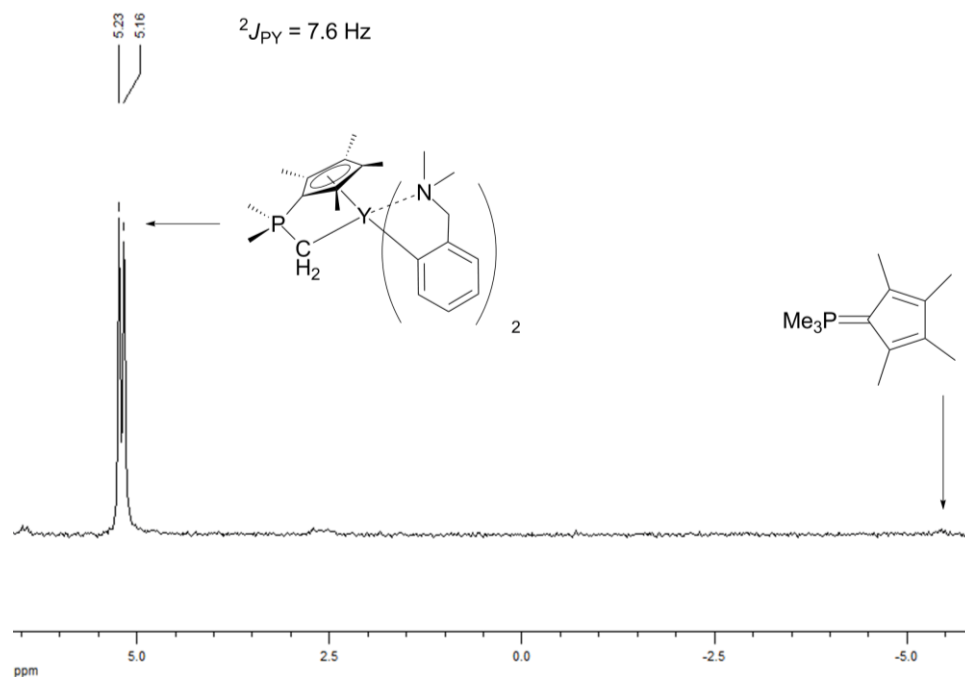
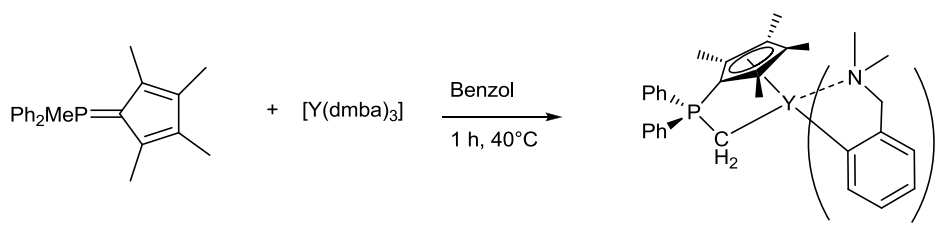


Abbildung 42: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{L8-CH}_2\text{Y}(\text{dmba})_2]$ (C_6D_6 , 121.5 MHz).

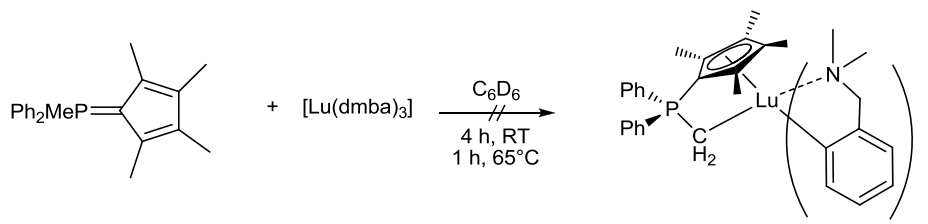
Die Signale für die Methyl-Gruppen ($\delta_H = 2.09$ ppm) und die Benzylprotonen ($\delta_H = 3.26$ ppm) des Dibenzylamin-Liganden ergeben scharfe Signale und unterliegen demzufolge keinem dynamischen Gleichgewicht in Lösung. Allerdings lassen sich für die Protonen des C_5Me_4 -Ringes zwei stark verbreiterte Signale bei $\delta_H = 2.13$ und $\delta_H = 2.16$ ppm beobachten. Dieses Ergebnis gibt Grund zur Annahme, dass in Lösung aufgrund sterischer Aspekte ein dynamisches Verhalten des Cp-Ringes herrscht. Im Festkörper hingegen könnte eine $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des *CpPC*-Liganden möglich sein, allerdings kann bisher darüber keine Aussage getroffen werden. Aufgrund von Verunreinigung durch $[\text{Y}(\text{dmba})_3]$ lassen sich leider keine zufriedenstellenden Ergebnisse in der Elementaranalyse erhalten.

Auf analogem Wege wurde die Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{Y}(\text{dmba})_2]$ dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 43). Hier zeigt sich ebenfalls ein Dublett bei $\delta_P = 16.2$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{PY} = 6.3$ Hz. Allerdings lassen sich neben diesem Signal mit einem Anteil von 57% drei weitere Signale mit einem Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Dublett detektieren. Die Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{Y}(\text{dmba})_2]$ konnte zwar auch ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, jedoch lassen sich die Verunreinigungen auch durch Umkristallisation aus Hexan nicht entfernen und machen damit weitere analytische Daten unzugänglich.

Abbildung 43: Darstellung von $[L9-CH_2Y(dmmba)_2]$.

4.1.2 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4PPh_2CH_2)Lu(dmmba)_2]$

In einem weiteren Experiment wurde **L9-CH₃** mit $[Lu(dmmba)_3]$ ^[86] umgesetzt. Aufgrund des geringeren Ionenradius von Lutetium(III) im Vergleich zu Yttrium(III) nimmt der kovalente Anteil von $[Y(dmmba)_3]$ nach $[Lu(dmmba)_3]$ zu und die Reaktivität folglich ab. Nach 1 h Rühren bei RT konnten per ³¹P-NMR-spektroskopischer Kontrolle neben dem Signal für **L9-CH₃** lediglich 5% eines neuen Signals bei $\delta_P = 15.7$ ppm detektiert werden. Nach 4 h bei RT bildeten sich bereits zwei weitere Signale, wobei das Hauptsignal mit 85% immernoch dem freien Liganden zugeordnet werden konnte. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei 65°C gerührt wurde, ließ sich zwar kein Signal mehr für **L9-CH₃** detektieren, allerdings wurden neben dem Signal für $[L9-CH_2Lu(dmmba)_2]$ bei $\delta_P = 15.7$ ppm (60%) drei weitere Signale von Nebenprodukten beobachten.

Abbildung 44: Versuch zur Darstellung von $[L9-CH_2Lu(dmmba)_2]$.

Die Verbindung $[L9-CH_2Lu(dmmba)_2]$ konnte per ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, jedoch ließ sich die Mischung an Verbindungen für weitere analytische Zwecke nicht aufreinigen.

In der Literatur zeigt sich bereits, dass Verbindungen des Typs $[SE(dmmba)_3]$ keine gängigen Präkursoren zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen sind. Es ist lediglich ein Beispiel eines Cyclopentadienyl-silylamido-*Constrained-Geometry*-Komplexes von OKUDA und Mitarbeitern mit einem dmmba-Liganden bekannt.^[89] In der Synthese dieses Exemplars wird jedoch nicht der homoleptische dmmba-Komplex eingesetzt, sondern der heteroleptische Komplex $[Y(dmmba)Cl_2(LiCl)(thf)_4]$ *in situ* erzeugt. Die darauffolgende Salzeliminierungsreaktion dieses Präkursors mit der dilithiierten Spezies des $CpSiN$ -Liganden führt zu einem Produkt, indem das Yttriumatom mit einer KZ von 7 mit einem $CpSiN$, einem Chlorido- und einem chelatisierenden dmmba-Liganden abgesättigt ist (Abbildung 45).

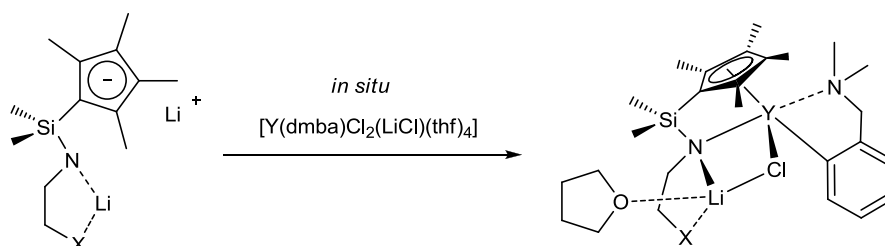


Abbildung 45: Darstellung eines *CpSiN-CGCs* mit *dmba* als Coliganden ($X = \text{OMe}, \text{NMe}_2, \text{CH}_2\text{OMe}$).^[89]

Aufgrund sterischer Aspekte scheint die Bildung stabiler *CpPC*-Aryl-Komplexen mit achtfach koordiniertem Zentralatom nicht möglich. Breite Signale für die Methyl-Gruppen des Cp-Ringes lassen auf ein dynamisches Verhalten in Lösung schließen. In den folgenden Versuchen sollten die gängigen literaturbekannten Methoden der Amin-, Salz- und Alkaneliminierungsreaktionen als vielversprechende Ansätze zur Darstellung stabiler *Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle verwendet werden.

4.2 *CpPC*-Amido-*Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle

Eine der drei gängigsten Methoden zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen ist die Amineliminierung. Aufgrund ihrer großen Ionenradien werden bei den Seltenerdmetallen meist die stabilen, hochrein isolierbaren $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ -Verbindungen eingesetzt.^[90] Dies steht im Gegensatz zu den prominenten $[\text{M}(\text{NMe}_2)_4]$ -Verbindungen der Gruppe 4, die als Ausgangsmaterialien für *CGCs* Verwendung finden.^[91,92,93] In den literaturbekannten Beispielen zeigt sich, dass die Amineliminierung auf die Umsetzung mit CH-aziden *CpSiN*-Liganden mit einem nicht zu großen sterischen Anspruch limitiert ist, da die $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ -Verbindungen durch ihre abschirmenden Liganden eine verminderte Reaktivität aufweisen. Über die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen $[\eta^5:\eta^1\text{-(C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu)SE}(\text{hmds})]$ für $\text{SE} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ^[92] und Y ^[93] wurde in der Literatur berichtet. Ihre Anwendung in der intramolekularen Hydroaminierung wurde von MARKS und Mitarbeitern erfolgreich untersucht.^[94,95]

Da der σ -Donor der neuen Cyclopentadienyliden-phosphorane keine sterisch anspruchsvollen Substituenten besitzt, sollte eine chelatartige Komplexierung des *CpPC*-Liganden mit zwei zusätzlichen Amidoliganden am Seltenerdmetall-Zentralatom problemlos möglich sein. In den folgenden Kapiteln werden Metallierungsreaktionen von **L8-CH₃** bis **L12-CH₃** mit Seltenerdmetallen vorgestellt.

4.2.1 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{SE}(\text{hmds})_2]$ -Komplexe der Seltenerdmetalle

Die ersten Versuche der Reaktion von **L8-CH₃** mit $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ zeigten bei RT per ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle keinerlei Reaktion, weshalb die Reaktionslösung langsam mit ca. 10°C pro Stunde erwärmt wurde. Der Reaktionsverlauf wurde hierbei stündlich mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Bei einer Temperatur von 50°C konnte ein vollständiger

Umsatz ^{31}P -NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Die Reaktion von **L8-CH₃** wurde auf weitere SE-Präkursoren des Typs $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ mit $\text{SE} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ übertragen. Grundsätzlich wurden bei allen Reaktionen der Seltenerdmetall-Präkursor und der Ligand zusammen eingewogen und mit Toluol versetzt. Anschließend wurden die Reaktionslösungen für 2-4 h bei 70°-80°C erhitzt, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten (Abbildung 46).

Desto kleiner das Seltenerdmetall-Ion ist, umso härter ist es nach dem HSAB-Prinzip.^[96] Die SE-N-Bindungen der kleineren, härteren Seltenerdmetalle besitzen einen höheren kovalenten Anteil und sind deshalb weniger reaktiv gegenüber den *CpPC*-Liganden als die Amido-Spezies der großen, weichen Seltenerdmetalle. So zeigt die Reaktion von **L8-CH₃** mit $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ beispielhaft nach 2 h einen vollständigen Umsatz zum gewünschten Produkt, während die Umsetzung von **L8-CH₃** mit $[\text{Nd}(\text{hmds})_3]$ 4 h bei 80°C benötigt.

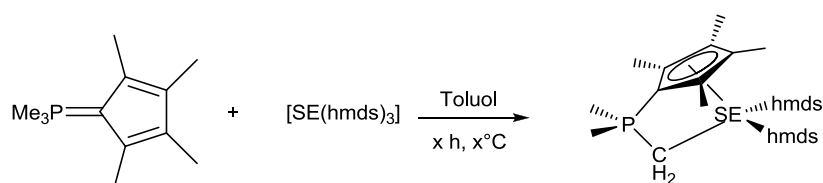


Abbildung 46: Darstellung von *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexen des Liganden **L8-CH₃** ($\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$).

Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel und $\text{H}(\text{hmds})$ bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen und gegebenenfalls im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde die Suspension über Nacht bei -30°C gelagert.

Abbildung 47 zeigt die ersten *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle.

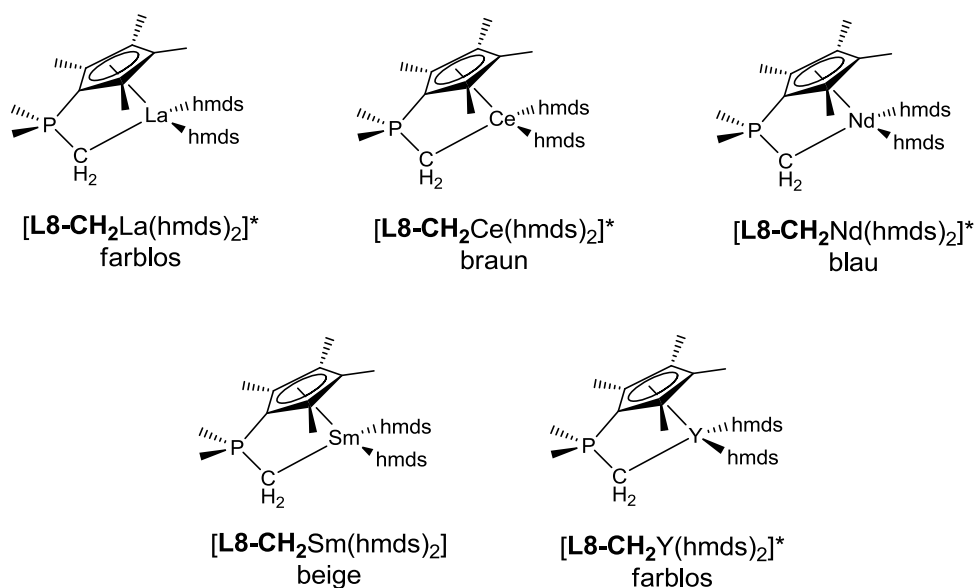


Abbildung 47: Neue *CpPC-SE-Amido-Constrained-Geometry*-Komplexe. Die mit * gekennzeichneten Verbindungen wurden kristallographisch charakterisiert.

Alle Komplexe sind sehr gut löslich in THF, Et₂O, Toluol und Benzol und mäßig löslich in Hexan. Sie sind für SE-Alkyl-Verbindungen ungewöhnlich thermisch stabil und zersetzen sich erst nach drei Tagen bei 75°C in Toluol und nach einem Tag bei RT in protischen Lösungsmitteln wie THF. Diese Stabilität lässt sich auf die extrem gute Abschirmung des Metallzentrums durch den methylysubstituierten Cp-Ring und durch die zwei sterisch anspruchsvollen hmds-Liganden zurückführen.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Alle Verbindungen wurden ³¹P-NMR- und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von [L8-CH₃La(hmds)₂], [L8-CH₃Nd(hmds)₂] und [L8-CH₃Y(hmds)₂] konnten zudem ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen werden. Für [L8-CH₃Ce(hmds)₂] und [L8-CH₃Sm(hmds)₂] lassen sich aufgrund des Paramagnetismus keine Signale im ¹³C-NMR-Spektrum identifizieren.

Tabelle 10: Relevante ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Resonanzen (C₆D₆) der neuen *CpPC*-Komplexe.

δ / ppm	L8-CH ₃	[L8-CH ₂ La(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Ce(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Nd(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Sm(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Y(hmds) ₂]
¹H-NMR						
PCH ₂ SE	--	-0.26	-2.71	-69.80 oder -16.38*	-3.86	0.02
² J _{HP} / Hz	--	12.8	bs	bs	bs	9.8
C ₅ Me ₄	2.35, 2.25	2.08, 2.04	4.36, 3.70	12.88, 5.16	3.21, 2.29	2.04, 2.00
PMe ₂	0.76	1.13	2.38	-0.75	-0.05	1.13
¹³C-NMR						
PCH ₂ SE	--	1.7	--	--	--	--
¹ J _{CP} / Hz	--	69.9	--	--	--	--
P-C _{Cp}	72.8	89.2	--	168.6	--	91.2
¹ J _{CP} / Hz	107.3	bs	--	95.6	--	100.1
C ₅ Me ₄	14.4, 11.7	13.2, 10.7	--	68.3, 24.9	--	14.9, 12.3
³¹P-NMR						
δ_P / ppm	-5.4	5.0	-32.3	-200.7	37.9	3.2
² J _{PY} / Hz						2.1

* Das Signal lässt sich nicht über 2D-Spektroskopie zuordnen.

Die ³¹P-NMR-Verschiebungen streuen über einen extrem weiten Bereich von -200.7 ppm bis 5.0 ppm, da Ce(III) ([Xe]4f¹), Nd(III) ([Xe]4f³) und Sm(III) ([Xe]4f⁵) ungepaarte Elektronen besitzen und damit paramagnetisch sind. Während die Signale der entsprechenden Yttrium- und Lanthan-Verbindungen bei δ_P = 3.2 ppm (Y) und δ_P = 5.0 ppm (La) wie erwartet tieffeldverschoben im Vergleich zum Liganden (δ_P = -5.4 ppm) erscheinen, lassen sich die chemischen Verschiebungen für die Cer-, Neodym- und Samarium-Verbindungen nicht durch elektronische Aspekte des Ligandenregimes erklären. Dennoch lässt sich eine Tendenz für *Constrained-Geometry*-Komplexe des Samariums mit einem P-Atom als Brückenkopf-Atom erkennen. Für *CpPN*-Samarium-Alkyl-Komplexe lassen sich analog zu [L8-CH₂Sm(hmds)₂] (δ_P = 37.9 ppm) ausgeprägte Tieffeldverschiebungen im Bereich von δ_P = 24.4-25.3 ppm beobachten.^[97] Für Neodym jedoch lässt sich mit einem extrem stark hochfeldverschobenen

Wert von $\delta_P = -200.7$ ppm allerdings kein vergleichbarer Literaturwert finden (z. B. $[(C_5Me_4PMe_2NAd)Nd(CH_2SiMe_3)_2]$ $\delta_P = 22.1$ ppm,^[98] $[Cp^*_2Nd((CH_2)_2PPhR)]$ mit $R = Me$: $\delta_P = 15.1$ ppm; $R = Ph$: $\delta_P = 19.2$ ppm).^[99] An dieser Stelle sei erwähnt, dass bisher nach dem bestem Wissen der Autorin keine *Constrained-Geometry*-Komplexe des Cers mit dem klassischen Ligandensystem in der Literatur bekannt sind. Dies lässt sich wahrscheinlich auf die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit von Cer-Alkyl-Verbindungen zurückführen. Somit ist Verbindung **[L8-CH₂Ce(hmds)₂]** das erste Beispiel eines *CG*-Komplexes des Cers. Auch die Verbindung **[L8-CH₂Ce(hmds)₂]** lieferte aufgrund extremer Oxidationsempfindlichkeit extrem schlechte Ergebnisse in der Elementaranalyse und konnte erst nach vielen Versuchen zur Gewinnung von Einkristallen strukturell untersucht werden.

Das Aufspaltungsmuster im ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **[L8-CH₂Y(hmds)₂]** ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass das Yttriumatom von der Methylen-Einheit des Liganden koordiniert wird. Mit einer Kopplungskonstante von nur $^2J_{PY} = 2.1$ Hz ist dieser Wert kleiner als in den vergleichbaren $[(C_5Me_4PR_2CH_2)Y(dmba)_2]$ -Komplexen (6.3-7.6 Hz) und in literaturbekannten Komplexen wie $[Y((OPh_2P)_2CP=OPh_2)_3]$ (6.5 Hz)^[87] und $[Y(OSiPh_3)_3(OPnBu_3)_2]$ (8.7 Hz).^[88] Jedoch zeigt der homoleptische Komplex des *ortho*-metallierten WITTIG-Ylids $[Y(o-C_6H_4PPh_2CH_2)_3]$ ebenfalls eine kleine Kopplungskonstante von $^2J_{PY} = 4.0$ Hz.^[100]

Der Signalbereich im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindungen reicht von $\delta_H = -16.38$ (oder sogar -69.80 ppm) bis 13 ppm. Die Resonanz für die Methylen-Brücke zwischen dem P-Atom und dem entsprechenden SE-Atom befinden sich für die diamagnetischen Verbindungen im Bereich von $\delta_H = 0.02$ bis $\delta_H = -0.26$ ppm und für die paramagnetischen Verbindungen stark hochfeldverschoben im Bereich von $\delta_H = -2.71$ ppm bis $\delta_H = -16.38$ (oder sogar -69.80 ppm). Für **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** lassen sich zwei Signale gleichen Integrals stark hochfeldverschoben beobachten, die sich nicht zuordnen lassen. Selbst außergewöhnlich lange NMR-Messzeiten konnten kein Kreuzsignal im HMBC-Spektrum detektieren. Alle anderen Resonanzen lassen sich im ¹³C-NMR-Spektrum für **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** beobachten, wobei die Zuordnung der Signale nicht trivial ist. Während die Signale für die Methyl-Gruppen am Cp-Ring in den entsprechenden Yttrium- und Lanthan-Verbindungen zwischen $\delta_C = 10.7$ ppm und $\delta_C = 14.9$ ppm im Bereich der Signale des Liganden **L8-CH₃** liegen, erscheinen die Resonanzen in **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** bei $\delta_C = 68.3$ ppm und $\delta_C = 24.9$ ppm. Außergewöhnlich erscheint auch die Verschiebung des \underline{PC}_{Cp} -Atoms bei $\delta_C = 168.6$ ppm. Die Resonanzen für **[L8-CH₂La(hmds)₂]** sind dagegen mit $\delta_C = 89.2$ ppm und für **[L8-CH₂Y(hmds)₂]** mit $\delta_C = 91.2$ ppm nur relativ leicht zu **L8-CH₃** mit 72.8 ppm tieffeldverschoben. Neben dem drastischen Wert für die Verschiebung des \underline{PC}_{Cp} -Atoms in **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** nimmt die $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante mit 95.6 Hz einen nahezu identischen Wert wie die $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante für **[L8-CH₂Y(hmds)₂]** mit 100.1 Hz an. Erwähnt seien noch die maximalen Tieffeld-Verschiebungswerte im ¹³C-NMR für die \underline{C}_5Me_4 -Kohlenstoffatome von **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** bei $\delta_C = 210.2$ ppm und $\delta_C = 180.2$ ppm, die im freien Liganden **L8-CH₃** bei $\delta_C = 119.3$ ppm und $\delta_C = 116.7$ ppm zu beobachten sind.

Kristallographische Charakterisierung

Bis auf Verbindung **[L8-CH₂Sm(hmds)₂]** konnten alle Verbindungen aus Hexan bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden. Die Molekülstrukturen von **[L8-CH₃Ce(hmds)₂]**, **[L8-CH₃Nd(hmds)₂]** und **[L8-CH₃Y(hmds)₂]** sind in Abbildung 48 dargestellt.

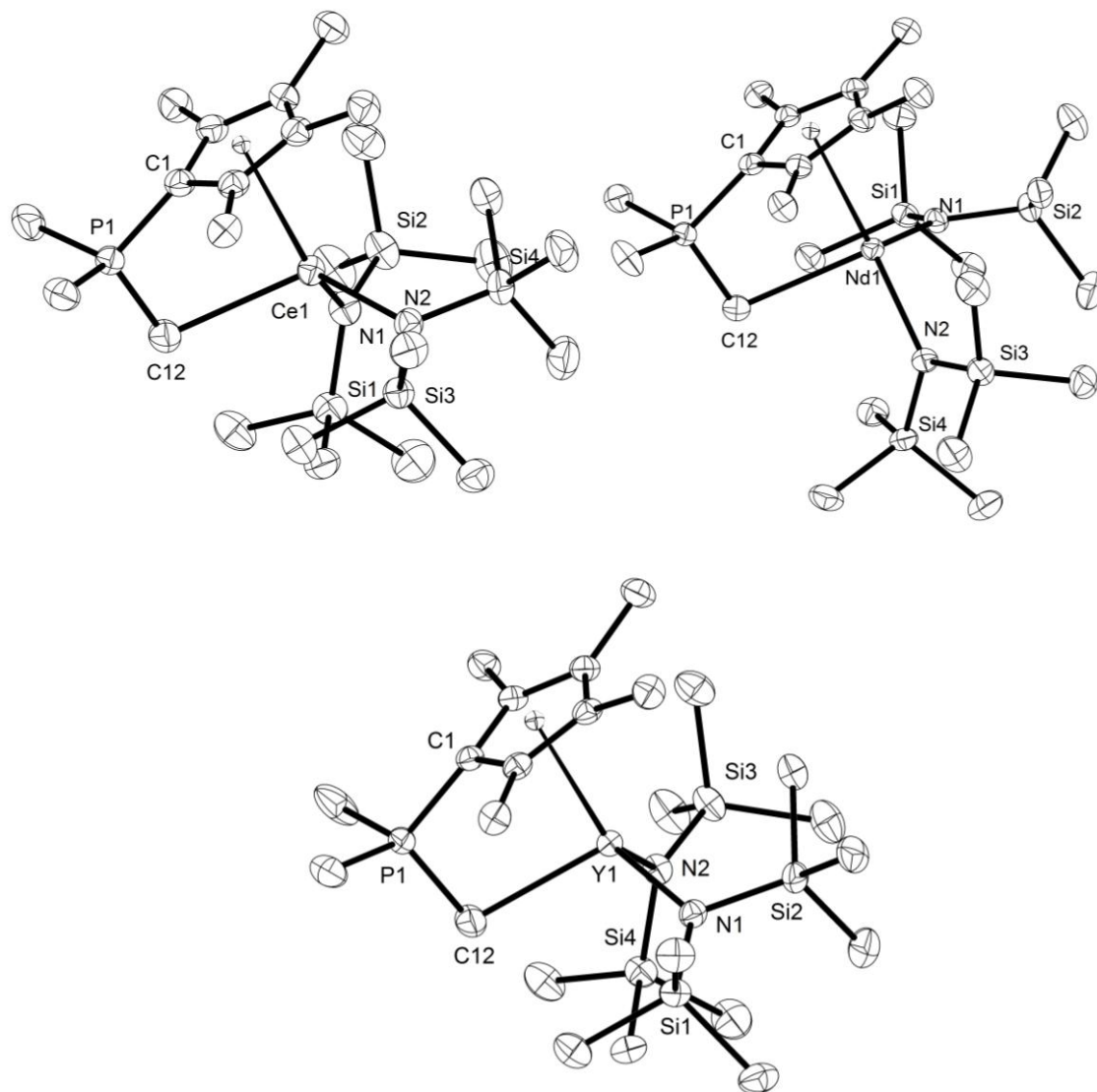


Abbildung 48: Molekülstrukturen der *CpPC-CG*-Komplexe **[L8-CH₂Ce(hmds)₂]**, **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** und **[L8-CH₂Y(hmds)₂]**.

[L8-CH₃La(hmds)₂] zeigt mit einem Äquivalent K(hmds) in der asymmetrischen Einheit eine strukturelle Besonderheit, auf die zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen werden soll (Abbildung 49). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aller vier *Constrained-Geometry*-Komplexe sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Die P1-C1-Bindung ist in allen vier Komplexen mit 1.793(9) Å (La), 1.781(2) Å (Ce), 1.781(2) Å (Nd) und 1.782(2) Å (Y) im Vergleich zum Liganden **L8-CH₃** (1.730(3) Å) verlängert. Dies unterstreicht, dass es sich um eine ausgeprägte zwitterionische Ligand-Grenzstruktur handelt. Des Weiteren verdeutlichen die nahezu äquivalenten C-C-Bindungslängen (von 1.404(2)-1.438(3) Å) im Cp-Ring den aromatischen Charakter dieser

Einheit.^[60] In **L8-CH₃** hingegen beträgt die maximale Differenz der C-C-Bindungslängen bis zu 0.06 Å. Die Bindungslängen d(P1-C12) des Phosphoratoms zur Methylen-Brücke liegen mit 1.747(8) Å (La), 1.733(3) Å (Ce), 1.730(2) Å (Nd) und 1.736(2) Å (Y) im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen.^[59]

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen- in Å und -winkel in ° von [L8-CH₂La(hmds)₂], [L8-CH₂Ce(hmds)₂], [L8-CH₂Nd(hmds)₂] und [L8-CH₂Y(hmds)₂].

	[L8-CH ₂ La(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Ce(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Nd(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Y(hmds) ₂]
	Bindungslänge / Å	Bindungslänge / Å	Bindungslänge / Å	Bindungslänge / Å
SE-C12	2.677(1)	2.680(3)	2.642(2)	2.531(2)
SE-Cp _{Zentroid}	2.696	2.629	2.588	2.491
SE-N1	2.394(6)	2.395(2)	2.340(2)	2.262(1)
SE-N2	2.402(6)	2.364(2)	2.363(2)	2.282(2)
P1-C12	1.747(8)	1.733(3)	1.730(2)	1.736(2)
P1-C1	1.79(9)	1.781(2)	1.781(2)	1.782(2)
C1-C2	1.446(1)	1.431(3)	1.438(3)	1.435(2)
C2-C3	1.388(1)	1.415(3)	1.404(3)	1.416(2)
C3-C4	1.436(1)	1.423(3)	1.427(3)	1.428(3)
C4-C5	1.423(1)	1.404(3)	1.414(3)	1.404(2)
C5-C1	1.434(1)	1.437(3)	1.438(3)	1.435(2)

	[L8-CH ₂ La(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Ce(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Nd(hmds) ₂]	[L8-CH ₂ Y(hmds) ₂]
	Winkel / °	Winkel / °	Winkel / °	Winkel / °
Cp _{Zentroid} -SE-C12	86.6	86.9	88.0	90.7
Cp _{Zentroid} -C1-P1	161.5	162.5	161.9	159.9
Cp _{Zentroid} -SE-N1	133.0	134.3	111.4	113.1
Cp _{Zentroid} -SE-N2	111.2	110.7	134.3	132.6
N1-SE-N2	110.7(2)	108.5(7)	108.3(5)	108.8(5)

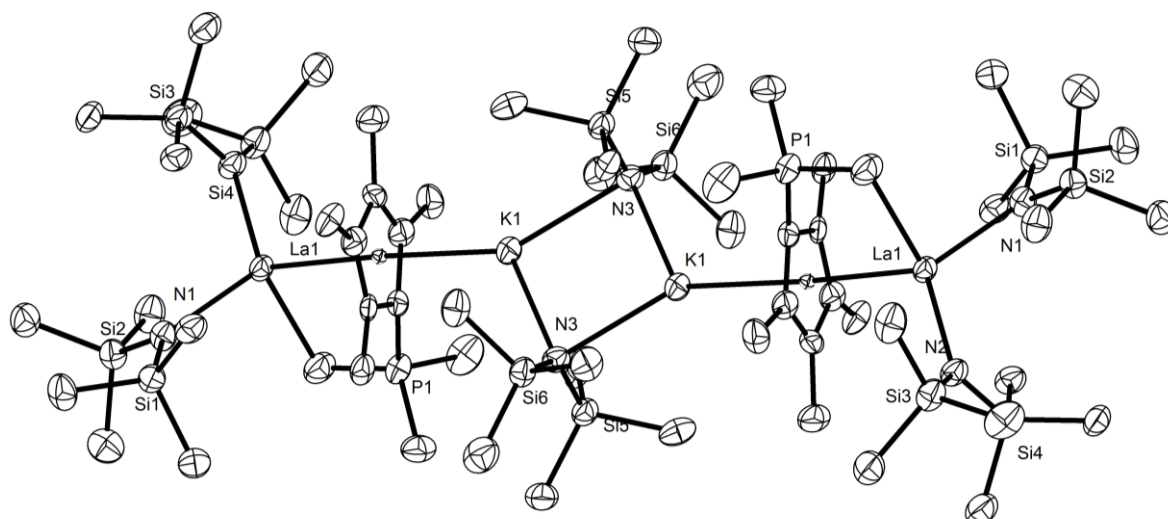
Die Abstände der Methylen-Gruppe zum entsprechenden Seltenerdmetall-Zentralatom weisen mit 2.677(1) Å (La), 2.680(3) Å (Ce), 2.642(2) Å (Nd) und 2.531(2) Å (Y) keinerlei auffällige Abweichungen von Literaturwerten für eine C_{Methylen}-SE-Bindung eines P-Ylids auf. Die Verbindungen [Y(*o*-C₆H₄PPh₂CH₂)₃]^[100] mit d(C_{Methylen}-SE) = 2.582(5) Å und [Cp*₂Y(*o*-C₆H₄PPh₂CH₂)₃]^[101] mit d(C_{Methylen}-SE) = 2.563(3) Å besitzen nahezu identische Werte wie Verbindung **[L8-CH₂Y(hmds)₂]**. Kristallstrukturanalysen für die Lanthan-, Neodym- und Cer-Verbindungen mit anionischen P-Ylid-Liganden sind bislang unbekannt, jedoch lässt sich die Nd-C_{Methylen}-Bindung der Verbindung [(C₅H₃)₃Nd(CH₂PPh₂Me)] mit einem neutralen P-Ylid-Coliganden mit d(Nd-C_{Methylen}) = 2.643(16) Å dem **[L8-CH₂Nd(hmds)₂]** gegenüberstellen. Während die Neodym-Verbindung des Typs [SE((CH₂)₂PMe₂)₃] von SCHUMANN zumindest elementaranalytisch und über Schmelzpunkt charakterisiert wurde,^[40,41]

sind von $[\text{Ce}((\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)_3]$ oder ähnlichen P-Ylid-Verbindungen des Cers keinerlei Daten in der Literatur bekannt.

Die SE- $\text{C}_{\text{Zentroid}}$ -Bindungsabstände von $[\text{L8-CH}_2\text{Y(hmds)}_2]$ (2.491 Å) bis $[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2]$ (2.696 Å) liegen in den typischen Bereichen für die entsprechenden $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-SE-Verbindungen}$, wobei die Bindungslänge mit der Größe des Zentralatoms zunimmt: $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCl(thf)}]$ (2.381 Å)^[102] bis $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{La}]$ (2.616 Å).^[83] Die Achse P1-C1 schneidet die Ebene des C5-Ringes mit einem Winkel von ca. 20°. Die Winkel $\text{C}_{\text{Zentroid}}\text{-C1-P1}$ betragen 161.5(6)° (La), 162.5(2)° (Ce) 161.9(1)° (Nd), 159.9(1)° (Y).

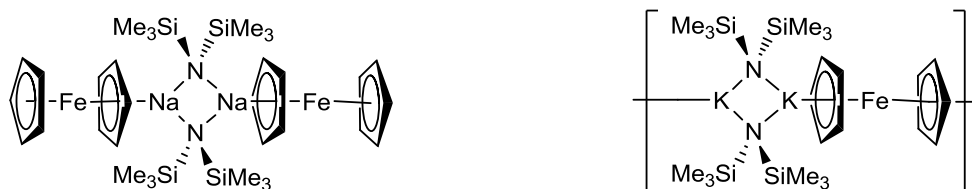
Die $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-SE-N-Winkel}$ sind mit 110.7° bis 134.3° deutlich größer als die im idealen Tetraeder mit 109°. Dies lässt sich jedoch auf die relativ kleinen $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-SE-C12-Winkel}$ des gespannten Chelatsystems von unter 90.7° zurückführen. Je größer das Zentralatom ist, desto kleiner ist der Winkel, z. B. $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-La-N} = 86.6^\circ$ im Vergleich zu $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Y-N} = 90.7^\circ$ und umso größer ist die *active site* für katalytische Zwecke. Der Winkel von $[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2]$ liegt damit zwischen den Werten für den artverwandten *CpPN-Constrained-Geometry-Komplex* $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{La(hmds)}_2]$ (Ad = Adamantyl-) mit 83.9(1)°^[97] und für die literaturbekannte Verbindung $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2))\text{La}(o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{thf})]$ mit 91.4(1)°.^[103]

An dieser Stelle soll genauer auf die Struktur von Verbindung $[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2]$ eingegangen werden, da diese mit einer äquimolaren Menge K(hmds) kokristallisiert war. $\{[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2] \cdot \text{K(hmds)}\}_2$ kristallisiert im Gegensatz zu seinen Verwandten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Ausschnitt $[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2]$ ließ sich hervorragend seinen verwandten Verbindungen gegenüberstellen, da die strukturelle Anordnung des *CpPC*-Liganden am Zentralatom in allen Verbindungen nahezu identisch ist. Abbildung 49 zeigt die vollständige Molekülstruktur von $\{[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2] \cdot \text{K(hmds)}\}_2$. Es lässt sich erkennen, dass der C_5Me_4 -Ring zusätzlich zum Lanthan-Zentralatom mit der anderen Fläche in einer linearen Anordnung an ein Kalium-Ion koordiniert. Dieses wiederum trägt zwei hmds-Liganden, die zu einem zweiten Kalium-Ion verbrücken, sodass über die hmds-Funktion eine Dimerbildung der Einheit $[\text{L8-CH}_2\text{La(hmds)}_2] \cdot \text{K(hmds)}$ zustande kommt.

Abbildung 49: Molekülstruktur von $[L8-CH_2La(hmde)_2] \cdot K(hmde)$.Tabelle 12: Zusätzlich ausgewählte Bindungslängen in Å von $\{[L8-CH_2La(hmde)_2] \cdot K(hmde)\}_2$.

Bindungslänge / Å	
Cp _{Zentroid} -K1	3.014(2)
K1-N3	2.852(6)
K1-N4	2.757(6)

Dieses kolumnare Strukturmotiv wurde bereits 1999 bei Ferrocen-Derivaten von DEHNICKE beobachtet (Abbildung 50).^[104] Hierbei wird das Natrium- bzw. Kaliumion in dimeren Einheiten $M_2(hmde)_2$ durch Wechselwirkung mit einem oder zwei Cp-Ringen des Ferrocens quasi solvatisiert. Während der Natrium-Komplex strukturell als molekulares Assoziat charakterisiert wurde, besitzt die entsprechende Kalium-Verbindung eine Kettenstruktur. Im erstgenannten Komplex wurde eine Na-N-Bindungslänge von 2.399(1) Å vermessen. $\{[L8-CH_2La(hmde)_2] \cdot K(hmde)\}_2$ besitzt eine K-N-Bindungslänge von 2.757(6) Å (bzw. 2.852(6) Å, die mit der Bindungslänge in der literaturbekannten Kalium-Verbindung vergleichbar ist ($d(K-N) = 2.740(2)$ Å)).^[104]

Abbildung 50: Kolumnare Ferrocen-Komplexe mit Alkali-hmde-Einlagerung.^[104]

Es stellt sich die Frage wie es möglich ist, in einer Amineliminierungsreaktion aus $[La(hmde)_3]$ und $C_5Me_4PMe_3$ (**L8-CH₃**) ein Alkalisalz einzulagern. Sehr wahrscheinlich muss die Verunreinigung aus den Edukten stammen. Da der Lanthan-Präkursor jedoch aus $Li(hmde)$ und $[LaCl_3(thf)_4]$ dargestellt und zusätzlich durch Sublimation gereinigt wurde, ist eine Einlagerung eines Kaliumsalzes ausgeschlossen. In der Ligandsynthese wird das

Phosphoniumsalz ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_3$)I mit KH unter KI-Bildung in den Liganden **L8-CH₃** überführt. Hierbei wurde bereits beobachtet, dass bei zu geringer Trocknung Ether-Reste im Rückstand verbleiben und Alkalisalze (auch KI) in Toluol mitschleppen. Folglich wurde zu einem geringen Anteil nicht das freie P-Ylid, sondern sein Assoziat mit KI in der Komplexsynthese eingesetzt. Die Tatsache, dass ein Kalium-Salz aus dem Edukt mit einem *Constrained-Geometry*-Komplex auskristallisiert wurde, bekräftigt die Aussage, dass Cp-P-Ylide aufgrund ihres ausgeprägten zwitterionischen Charakters eine hohe Affinität zu Alkalisalzen aufweisen.

4.2.2 Planarchirale $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{SE}(\text{hmds})_2]$ -Komplexe

Umsetzungen des Liganden **L10-CH₃** mit einem asymmetrisch substituierten Cp-Ring mit $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ (SE = La, Ce, Nd) in Toluol führten nach 2-4 h bei 80°C zu den entsprechenden planarchiralen *Constrained-Geometry*-Komplexen (Abbildung 51).

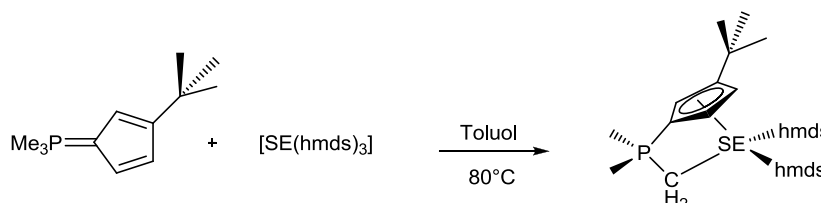


Abbildung 51: Darstellung von planarchiralen *CpPC-SE-Constrained-Geometry*-Komplexen des Liganden **L10-CH₃** (SE = La, Ce, Nd).

Obwohl zu erwarten wäre, dass die Azidität des Liganden **L10-CH₃** im Vergleich zu **L8-CH₃** geringer sein sollte, wurde festgestellt, dass lediglich die großen Seltenerdmetall-Amide eine ausreichende Reaktivität aufweisen um **L10-CH₃** zu deprotonieren. Die Reaktion mit $[\text{Y}(\text{hmds})_3]$ führte laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle selbst nach drei Tagen bei 80°C lediglich zur Umsetzung von 50%. Während eines assoziativen Mechanismus scheint die primäre Anlagerung von **L10-CH₃** mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*Butyl-Rest an kleinere Seltenerdmetall-Atome erschwert zu sein, sodass der Deprotonierungsschritt gehemmt ist.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Alle Verbindungen wurden ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von $[\text{L10-CH}_3\text{La}(\text{hmds})_2]$ konnte zudem ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Für $[\text{L10-CH}_3\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ und $[\text{L10-CH}_3\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ lassen sich aufgrund des Paramagnetismus keine Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum identifizieren.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen decken aufgrund der Anwesenheit der paramagnetischen Kerne Ce(III) und Nd(III) einen breiten Bereich von -178.5 ppm bis 7.2 ppm ab. Die Resonanz für $[\text{L10-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ erscheint mit $\delta_{\text{P}} = 7.2$ ppm wie erwartet tieffeldverschoben im Vergleich zum Liganden ($\delta_{\text{P}} = -4.2$ ppm), wohingegen die chemischen Verschiebungen für die Cer- und Neodym-Verbindungen mit $\delta_{\text{P}} = -27.8$ ppm und $\delta_{\text{P}} = -178.5$ ppm mit denen für die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen *CpPC-Constrained-*

Geometry-Komplexe $[\mathbf{L8-CH_2Ce(hmds)_2}]$ ($\delta_P = -32.3$ ppm) und $[\mathbf{L8-CH_2Nd(hmds)_2}]$ ($\delta_P = -200.7$ ppm) vergleichbar sind.

Tabelle 13: Relevante ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Resonanzen (C_6D_6) der neuen *CpPC*-Komplexe.

δ / ppm	L10-CH₃	[L10-CH₂ La(hmds) ₂]	[L10-CH₂ Ce(hmds) ₂]	[L10-CH₂ Nd(hmds) ₂]
$^1\text{H-NMR}$				
PCH ₂ SE	--	-0.59, -0.56	-35.82	**
$^2J_{\text{HP}}$ / Hz	13.2	8.3, 8.2	bs	bs
PMe ₂	1.69	1.08, 1.03	*	19.79, -3.85
N(SiMe ₃) ₂	--	0.45, 0.33	-0.81, -11.55	0.94, -2.10
$^{13}\text{C-NMR}$				
PCH ₂ SE	--	8.0	--	--
$^1J_{\text{CP}}$ / Hz	--	38.4	--	--
P-C _{Cp}	79.2	94.3	--	--
$^1J_{\text{CP}}$ / Hz	113.3	104.7	--	--
C(CH ₃) ₃	33.6	33.6	--	--
C(CH ₃) ₃	32.7	32.4	--	--
$^{31}\text{P-NMR}$				
	-4.2	7.2	-27.8	-179.1

* Signal lässt sich wegen Überlagerung mit Signalen von Nebenprodukten nicht genau zuordnen.

**Die Signale von $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und PCH_2Nd lassen sich nicht unterscheiden.

Die planare Chiralität macht sich zunächst in der magnetischen Inäquivalenz der im freien Liganden chemisch und magnetisch äquivalenten Methylgruppen am P-Atom (siehe **2** und **2'** in Abbildung 52) bemerkbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sich dies durch zwei getrennte Dubletts für $[\mathbf{L10-CH_2La(hmds)_2}]$ und $[\mathbf{L10-CH_2Nd(hmds)_2}]$. Die Signale für die Verbindung des Cers lassen sich die PMe₂-Signale nicht genau identifizieren, da die Signale für Verunreinigungen neben der paramagnetischen Verbindung im Spektrum signifikant größer erscheinen und die anderen Signale überdecken.

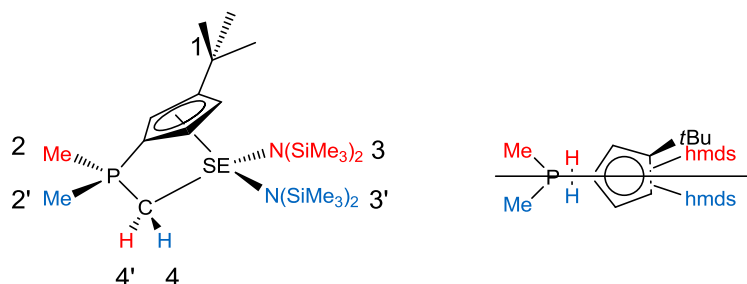


Abbildung 52: Inäquivalente Gruppen in planarchiralen *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle. Rechts ist eine Projektion auf die C5-Ringebene dargestellt.

Für die Protonen der Methylene-Brücke zwischen dem P-Atom und dem Seltenerdmetall-Atom (**4** und **4'**) lassen sich im Fall von Lanthan ebenfalls zwei getrennte Signale bei $\delta_H = -0.59$ ppm und -0.56 ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HP}} = 8.3$ Hz und 8.2 Hz beobachten. Für $[\mathbf{L10-CH_2Ce(hmds)_2}]$ und $[\mathbf{L10-CH_2Nd(hmds)_2}]$ erscheinen verbreiterte

Signale. Für die hm₂s-Protonen (**3** und **3'**) lassen sich in allen drei Fällen zwei Signalsätze detektieren. Auffällig dabei ist, dass eines der beiden Signale für die Protonen der SiMe₃-Gruppen (**3**) bei RT im ¹H-NMR-Spektrum stark verbreitert erscheint. Die Annahme liegt nahe, dass es sich um die hm₂s-Gruppe (N(SiMe₃)₂)-Gruppe **3** (rot) direkt unter dem *t*Bu-Substituenten handelt, deren freie Rotation um die SE-N-Achse eingeschränkt ist. VT-NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen sollten Aufschluss über das Verhalten der SiMe₃-Gruppen in Lösung bieten.

In Abbildung 53 sind drei ausgewählte Spektren der Verbindung [**L10-CH₂La(hm₂s)₂**] bei 300 K, 260 K und 220 K abgebildet.

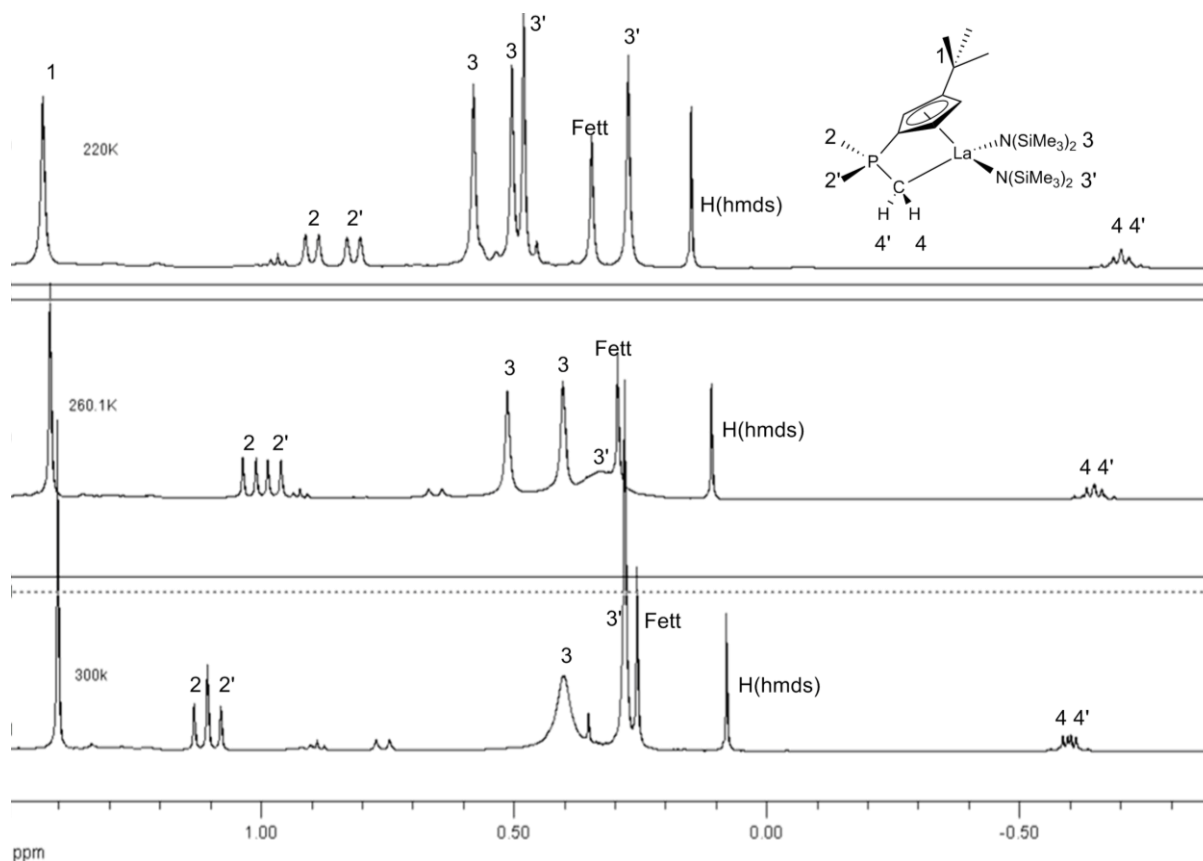


Abbildung 53: ¹H-NMR-Spektren (500.1 MHz, C₆D₆) von [**L10-CH₂La(hm₂s)₂**] bei verschiedenen Temperaturen (300 K, 260 K, 220 K).

Während bei 300 K noch ein einzelnes Signal für **3** detektiert wird, lassen sich schon bei 260 K zwei getrennte Signale für je eine SiMe₃-Einheit der hm₂s-Gruppe beobachten. Indessen veränderte sich das scharfe Signal für **3'** zu einem breiten Hügel und spaltet erst bei 220 K ebenfalls zu zwei getrennten Signalen für je eine SiMe₃-Einheit auf. Hierbei wird deutlich, dass die Rotation von **3'** erst bei tieferen Temperaturen eingefroren werden kann, während die Rotation von **3** schon bei RT durch den sperrigen *t*Bu-Rest verlangsamt wird.

Kristallographische Charakterisierung

Einkristalle der Verbindungen [**L10-CH₃La(hm₂s)₂**], [**L10-CH₃Ce(hm₂s)₂**] und [**L10-CH₃Nd(hm₂s)₂**] konnten aus gesättigten Hexan- oder Pentanlösungen bei tiefen

Temperaturen (-10°C bis -30°C) erhalten werden. Mit $[L8-CH_3Ce(hmfs)_2]$ (Kapitel 4.2.1) und $[L10-CH_3Ce(hmfs)_2]$ wurden im Rahmen dieser Arbeit die ersten beiden kristallographisch charakterisierten Beispiele für *Constrained-Geometry*-Komplexe des Cers dargestellt. Organyl-Verbindungen des Cers sind aufgrund ihrer starken Hydrolyse-, Oxidations- und Redoxempfindlichkeit schlecht handhabbar und deshalb in der Literatur relativ selten vertreten.^[105] Nach Bestem Wissen der Autorin sind bisher *Constrained-Geometry*-Komplexe des Cers gänzlich unbekannt.

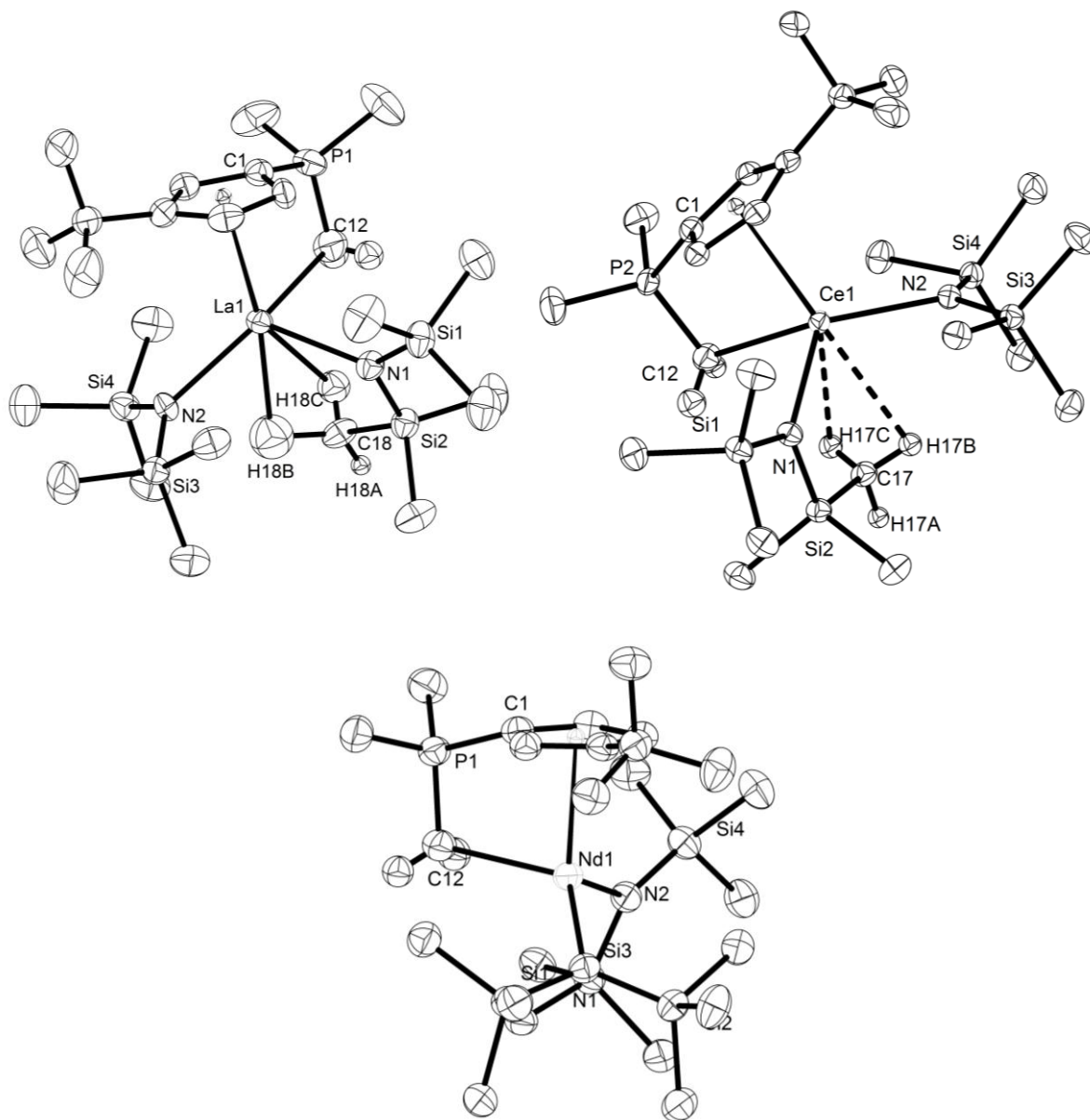


Abbildung 54: Molekülstrukturen der $CpPC$ -CG-Komplexe $[L10-CH_2La(hmfs)_2]$, $[L10-CH_2Ce(hmfs)_2]$ und $[L10-CH_2Nd(hmfs)_2]$.

Die Molekülstrukturen zeigen wie schon durch NMR-spektroskopische Daten belegt, dass in allen Fällen eine chelatartige $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des $CpPC$ -Liganden am Zentralatom vorliegt. Die drei planarchiralen $CpPC$ -Verbindungen $[L10-CH_3La(hmfs)_2]$, $[L10-CH_3Ce(hmfs)_2]$ und $[L10-CH_3Nd(hmfs)_2]$ kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$, mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Seltenerdmetall-Atom

ist verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. Die Winkel des verzerrten Tetraeders liegen im Bereich zwischen 85.8(2)°- 118.6(5)°.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen in Å von [L10-CH₂La(hmds)₂], [L10-CH₂Ce(hmds)₂] und [L10-CH₂Nd(hmds)₂].

	[L10-CH ₂ La(hmds) ₂]	[L10-CH ₂ Ce(hmds) ₂]	[L10-CH ₂ Nd(hmds) ₂]
	d / Å	d / Å	d / Å
SE-C12	2.710(6)	2.702(2)	2.658(3)
SE-Cp _{Zentroid}	2.644	2.621	2.580(9)
SE-C18/C17	3.088(5)	3.065(1)	--
SE-N1	2.412(3)	2.381(1)	2.366(2)
SE-N2	2.410(4)	2.394(1)	2.350(2)
P1-C12	1.688(7)	1.720(2)	1.725(3)
P1-C1	1.760(5)	1.782(2)	1.779(3)
C1-C2	1.418(7)	1.425(2)	1.423(3)
C2-C3	1.394(7)	1.402(2)	1.399(3)
C3-C4	1.396(7)	1.415(3)	1.418(3)
C4-C5	1.401(7)	1.407(2)	1.408(3)
C5-C1	1.406(7)	1.412(2)	1.417(3)

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Komplexen mit **L10-CH₃** und **L8-CH₃** ist, dass in [L10-CH₂SE(hmds)₂] mit den großen Seltenerdmetallen Lanthan und Cer die Metallzentren einen sehr kurzen Abstand zu einem C-Atom einer SiMe₃-Gruppe aufweisen. Im Fall von [L10-CH₂La(hmds)₂] beträgt der Abstand La1-C18 3.088(5) Å und im Fall von [L10-CH₂SE(hmds)₂] besitzt La1-C17 einen Wert von 3.65(1) Å. Da beide Abstände kleiner als die Summe der WAN-DER-WAALS-Radien des Kohlenstoff- und des Lanthan- bzw. Cer-Atoms (3.7 Å) sind,^[106] lässt sich in beiden Fällen von einer agostischen Wechselwirkung sprechen (Abbildung 54). Obwohl die Darstellung dieser Komplexe über einen assoziativen Mechanismus aus sterischen Aspekten des Liganden **L10-CH₃** im Gegensatz zu **L8-CH₃** verlangsamt ist, scheinen große SE in den resultierenden CG-Komplexen nicht genügend abgeschirmt zu sein.

In [L10-CH₃La(hmds)₂] wurde zudem eine extreme Verlängerung einer C-H-Bindung auf 1.36(7) Å für d(C18-H18B) gefunden, was für eine γ-agostische C-H-Wechselwirkung hindeutet. Die anderen beiden C-H-Bindungslängen dieser Methyl-Gruppe besitzen hingegen gängige Bindungslängen von 0.94(4) Å und 0.94(6) Å. Obwohl diese Protonen in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert wurden, ist die Lokalisierung eines Protons in der direkten Nähe eines Schwermetallatoms nur ein Hinweis auf eine agostische Wechselwirkung. Den Beweis einer agostischen Wechselwirkung liefert jedoch eindeutig der verkürzte Abstand des SE-Atoms zum C-Atom, womit auch eine β-agostische Si-C-Wechselwirkung in Betracht gezogen wird.

Fakt ist, dass in der literaturbekannten Verbindung [La(CH(SiMe₃)₂)₃] ein sehr kurzer La-C-Abstand mit 3.121(9) Å zu einer SiMe₃-Gruppe gefunden wurde. Aufgrund dessen und gestützt von DFT-Studien wurde eine β-agostische Si-C-Wechselwirkung postuliert.^[107] In

einer Publikation von SCHERER und MCGRADY über agostische Wechselwirkungen in d⁰-Alkylmetallkomplexen werden weitere Beispiele dieser Art diskutiert.^[108]

Es lässt sich feststellen, dass die P1-C1-Bindung in allen drei Komplexen mit 1.760(5) Å (La), 1.7819(18) Å (Ce) und 1.779(3) Å (Nd) nur geringfügig unter dem Bereich für PC-Einfachbindungen liegen. Die P-C_{Me}-Einfachbindungen in den hier vorgestellten **[L8-CH₂SE(hmds)₂]**-Komplexen besitzen beispielsweise Werte zwischen 1.784(1) Å und 1.802(1) Å. Dieses Indiz für einen stark zwitterionischen Charakter wird durch nahezu äquivalente C-C-Bindungslängen (von 1.394(7)- 1.425(2) Å) im Cp-Ring bestätigt.

Die Bindungslängen d(P1-C12) des Phosphoratoms zur Methylen-Brücke liegen mit 1.688(7) Å (La), 1.720(2) Å (Ce) und 1.725(3) Å (Nd) im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen^[59] und sind geringfügig kürzer als die P-C_{Methylen}-Bindungslängen in den korrespondierenden **[L8-CH₂SE(hmds)₂]**-Komplexen mit 1.747(8) Å (La), 1.733(3) Å (Ce) und 1.730(2) Å (Nd) (Kapitel 4.2.1). Folgedessen sind die Abstände der Methyl-Gruppe zum entsprechenden Seltenerdmetall-Zentralatom mit 2.710(6) Å (La), 2.702(2) Å (Ce) und 2.658(3) Å (Nd) geringfügig verlängert im Gegensatz zu den entsprechenden **[L8-CH₂SE(hmds)₂]**-Komplexen mit 2.677(1) Å (La), 2.680(3) Å (Ce) und 2.642(2) Å (Nd).

Die Bindungslänge d(SE-C_{Zentroid}) korreliert erwartungsgemäß mit der Größe des Zentralatoms: von **[L10-CH₂Nd(hmds)₂]** mit 2.580 Å über **[L10-CH₂Ce(hmds)₂]** mit 2.621 Å bis **[L10-CH₂La(hmds)₂]** mit 2.644 Å. Typische η^5 -C₅Me₅-SE-Verbindungen wie [(C₅Me₅)₃La] (2.616 Å) liegen im gleichen Bereich wie **[L10-CH₂La(hmds)₂]**.^[83] Ausgewählte Bindungswinkel sind in Abbildung 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von **[L10-CH₂La(hmds)₂], **[L10-CH₂Ce(hmds)₂]** und **[L10-CH₂Nd(hmds)₂]**.**

	[L10-CH₂La(hmds)₂]	[L10-CH₂Ce(hmds)₂]	[L10-CH₂Nd(hmds)₂]
	Winkel / °	Winkel / °	Winkel / °
Cp _{Zentroid} -SE-C12	85.8	87.5	88.7
Cp _{Zentroid} -C1-P1	164.0	162.9	162.9
Cp _{Zentroid} -SE-N1	112.6	111.3	117.2
Cp _{Zentroid} -SE-N2	117.8	117.3	111.8
N1-SE-N2	117.6(1)	118.6(5)	117.9(7)

Die Cp_{Zentroid}-SE-C12-Winkel liegen mit Werten von 85.8° (La) bis 88.7° (Nd) eher im Bereich des Werts des entsprechenden *CpPN*-Lanthan-Komplexes $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{La}(\text{hmds})_2]$ (83.9°)^[97] und sind kleiner als in literaturbekannten *CpSiN*-Systemen wie Verbindung $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2))\text{La}(o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{thf})]$ mit 91.4°.^[109] Die Cp_{Zentroid}-SE-N-Winkel sind mit 111.3° bis 117.8° größer als die im idealen Tetraeder mit 109°, jedoch weichen sie im Gegensatz zu den korrespondierenden **[L8-CH₂SE(hmds)₂]**-Komplexen mit Abweichungen von bis zu 35° vom Tetraederwinkel nur um ca. 9° ab. Ähnlich hingegen ist das leichte Abknicken des Cp-Ringes von der P1-C1-Achse um ca. 18° aufgrund der Chelatspannung.

4.2.3 Variation des Ligandenregimes am Lanthan

In den folgenden Experimenten sollten elektronische und sterische Eigenschaften des Ligandenregimes variiert werden. Die Liganden **L9-CH₃**, **L11-CH₃** und **L12-CH₃** wurden mit [La(hm₂s)₃] umgesetzt (Abbildung 55). [**L9-CH₂La(hm₂s)₂**], [**L11-CH₂La(hm₂s)₂**] und [**L12-CH₂La(hm₂s)₂**] konnten in Form von farblosen Feststoffen isoliert und NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Einkristalle von [**L11-CH₂La(hm₂s)₂**] wurden aus einer gesättigten Pentanlösung bei -22°C gewonnen.

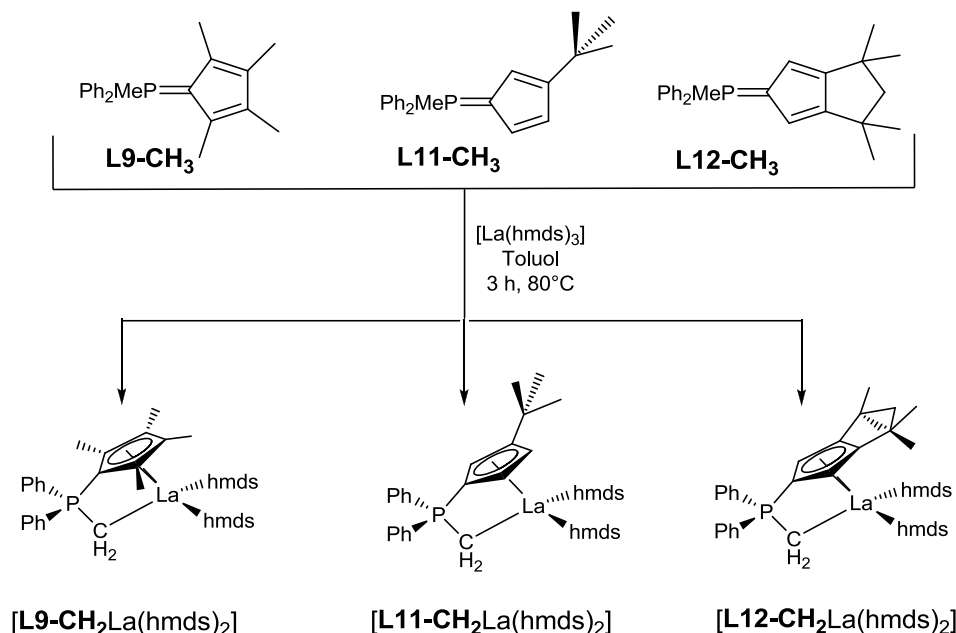


Abbildung 55: Darstellung von [**L9-CH₂La(hm₂s)₂**], [**L11-CH₂La(hm₂s)₂**] und [**L12-CH₂La(hm₂s)₂**].

In Tabelle 16 sind die ³¹P-NMR-Resonanzen der neuen *CpPC*-Lanthan-Komplexe den Resonanzen für die bereits vorgestellten Lanthan-Komplexe [**L8-CH₂La(hm₂s)₂**] und [**L10-CH₂La(hm₂s)₂**] gegenübergestellt.

Tabelle 16: ³¹P-NMR-Resonanzen (C₆D₆, 121.5 MHz) der neuen *CpPC*-Komplexe des Lanthans.

Verbindung	δ _P / ppm
[L9-CH₂La(hm₂s)₂]	12.7
[L11-CH₂La(hm₂s)₂]	14.4
[L12-CH₂La(hm₂s)₂]	12.6
[L8-CH₂La(hm₂s)₂]*	5.0
[L10-CH₂La(hm₂s)₂]*	7.2

* Komplexe aus Kapitel 4.2.1 und 4.2.2.

Während die Liganden **L8-CH₃** (-5.4 ppm) und **L10-CH₃** (-4.2 ppm) Verschiebungswerte im negativen Bereich besitzen, zeigen die elektronenärmeren Liganden **L9-CH₃**, **L11-CH₃** und **L12-CH₃** mit Phenyl- anstelle von Methyl-Substituenten am P-Atom Werte zwischen 2.0 und 4.5 ppm. Die chemischen Verschiebungen δ_P der korrespondierenden Lanthan-Komplexe lassen eine ähnliche Tendenz erkennen. Im Gegensatz zu den Resonanzen von [**L8-CH₂La(hm₂s)₂**] und [**L10-CH₂La(hm₂s)₂**] bei 5.0 ppm bzw. 7.2 ppm, erscheinen die

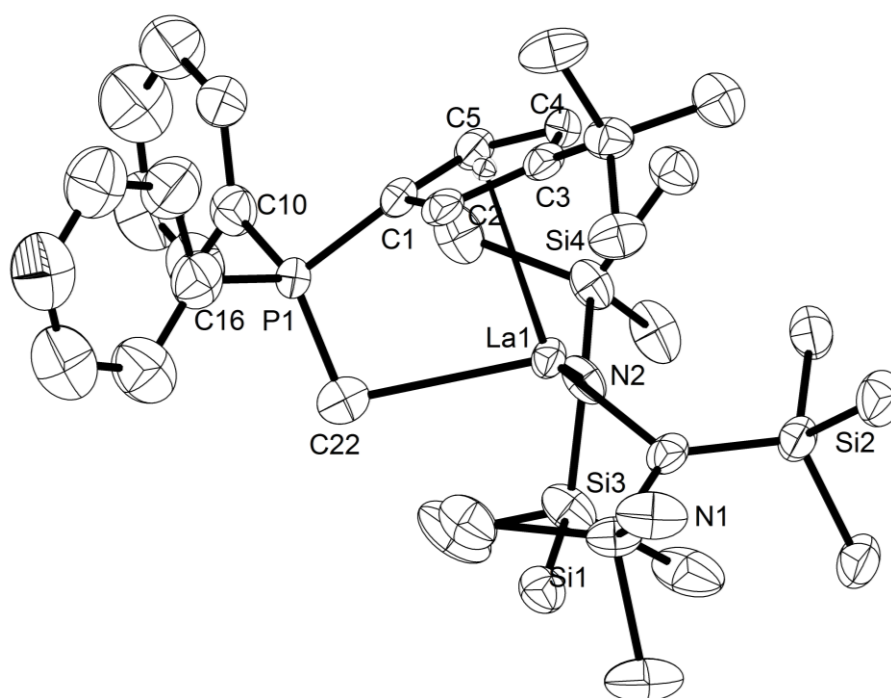
Resonanzen für **[L9-CH₂La(hmds)₂]**, **[L11-CH₂La(hmds)₂]** und **[L12-CH₂La(hmds)₂]** etwas tieffeldverschoben bei 12.6-14.4 ppm. Generell lässt sich feststellen, dass die Verschiebungsänderungen $\Delta \delta_P$ der Resonanzen von den Liganden zu den Resonanzen der neuartigen Lanthan-Komplexe immer Werte um 10.5 ppm ± 1 besitzen (Tabelle 17). Demzufolge bestätigt sich die Annahme, dass eine Koordination der neuen *CpPC*-Liganden an das gleiche Metallzentrum immer zu einer vergleichbaren Entschirmung des P-Brückenkopfatoms führt.

Tabelle 17: Verschiebungsänderungen im ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆) von den Liganden zu den neuen *CpPC*-Amido-Constrained-Geometry-Komplexe des Lanthans.

Verbindungen	$\Delta \delta_P$ / ppm
L8-CH₃ zu [L8-CH₂La(hmds)₂]	10.4
L9-CH₃ zu [L9-CH₂La(hmds)₂]	10.6
L10-CH₃ zu [L10-CH₂La(hmds)₂]	11.4
L11-CH₃ zu [L11-CH₂La(hmds)₂]	9.9
L12-CH₃ zu [L12-CH₂La(hmds)₂]	10.6

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **[L9-CH₂La(hmds)₂]**, **[L11-CH₂La(hmds)₂]** und **[L12-CH₂La(hmds)₂]** bieten einige Besonderheiten. So zeigten die Protonen der PMe₂-, PCH₂La- und hmds-Einheiten in **[L11-CH₂La(hmds)₂]** wie in **[L10-CH₂La(hmds)₂]** aufgrund des asymmetrisch substituierten Cp-Ringes jeweils zwei Signalsätze (siehe Kapitel 4.2.2, Abbildung 52). In **[L9-CH₂La(hmds)₂]** und **[L12-CH₂La(hmds)₂]** hingegen lässt sich jeweils für die PMe₂- und PCH₂La-Protonen nur ein Signal beobachten. Für die hmds-Gruppe wird in beiden Fällen auch ein einziges Singulett erwartet. Während sich diese Annahme für **[L9-CH₂La(hmds)₂]** anhand der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten bestätigt, werden für **[L12-CH₂La(hmds)₂]** mit dem sterisch besonders anspruchsvollen CpTM-Liganden zwei Signale für die hmds-Gruppen detektiert. Da keine planare Chiralität im Komplex vorhanden ist, lassen sich die Signale nicht jeweils einer N(SiMe₃)₂-Einheit zuordnen. Vielmehr ist die freie Rotation der La-N-Bindung aufgrund des hindernden Cp-Ligandenregimes unterbunden und die beiden SiMe₃-Gruppen einer N(SiMe₃)₂-Einheit sind magnetisch verschieden. Aus diesem Grund erscheint für jeweils eine SiMe₃-Gruppe von beiden N(SiMe₃)₂-Einheit ein Signal. Die freie Rotation um die La-N-Bindung lässt sich für **[L11-CH₂La(hmds)₂]** erst bei tiefen Temperaturen einfrieren und in Form von getrennten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum wahrnehmen (siehe Kapitel 4.2.2, Abbildung 53).

Einkristalle von Verbindung **[L11-CH₂La(hmds)₂]** konnten aus einer gesättigten Pentanlösung bei -22°C gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **[L11-CH₂La(hmds)₂]** ist in Abbildung 56 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 18 und ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkeln sind in Tabelle 19 aufgelistet. **[L11-CH₂La(hmds)₂]** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zunächst lässt sich feststellen, dass auch in diesem Fall, wie bereits aus den NMR-spektroskopischen Daten hervorging, der *CpPC*-Ligand in einem $\eta^5:\eta^1$ -Modus an das Lanthan-Zentrum koordiniert. Das Lanthan-Zentrum ist ebenfalls wie die zuvor diskutierten *CpPC*-Lanthan-Komplexe, verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben, wobei die Winkel von 86.3(2)° bis 118.4(1)° variieren.

Abbildung 56: Molekülstruktur von [L11-CH₂La(hmds)₂].Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen in Å von [L11-CH₂La(hmds)₂].

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å	
La1-C22	2.714(7)	C1-C2	1.423(8)
La1-Cp _{Zentroid}	2.652	C2-C3	1.412(7)
La1-N1	2.420(4)	C3-C4	1.406(7)
La1-N2	2.406(4)	C4-C5	1.407(7)
P1-C22	1.719(6)	C5-C1	1.407(7)
P1-C1	1.774(6)	P1-C10	1.811(1)
		P1-C16	1.807(1)

Im Vergleich zu den P-C-Einfachbindungen P1-C10 mit 1.811(1) Å und P1-C16 mit 1.807(1) Å liegt die ylidische P-C-Bindung mit $d(\text{P1-C1}) = 1.774(6)$ Å nur geringfügig darunter. Diese Bindungslänge ist nahezu identisch mit der des Lithium-Komplexes **L10-CH₂Li** ($d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.774(2)$ Å) aus Kapitel 2.4. Des Weiteren liegt die Bindungslänge zwischen der von [**L8-CH₂La(hmds)₂**] (1.793(9) Å) und [**L10-CH₂La(hmds)₂**] (1.760(5) Å), in denen im Vergleich zum freien Liganden bereits eine Zunahme des zwitterionischen Charakters der P-C_{Cp}-Bindung postuliert wurde.

Die Lokalisierung der negativen Ladung im Cp-Ring resultiert in einem aromatischen Charakter, der sich durch äquivalente C-C-Bindungslängen im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen bemerkbar macht.^[60] Die P-C_{Methylen}-Bindung von [**L11-CH₂La(hmds)₂**] liegt mit $d(\text{P1-C22}) = 1.719(6)$ Å analog zu den Verbindungen [**L8-CH₂La(hmds)₂**] mit 1.747(8) Å und [**L10-CH₂La(hmds)₂**] mit 1.688(7) Å zwischen einer P-C-Einfach- und Doppelbindung.^[59] Die La-C_{Methylen}-Bindung reiht sich ebenfalls mit $d(\text{La1-}$

C22) = 2.714(7) Å in die Werte der Verbindungen [**L8-CH₂La(hmds)₂**] (2.677(1) Å) und [**L10-CH₂La(hmds)₂**] (2.710(6) Å) ein. Die La1-Cp_{Zentroid}-Bindung liegt mit 2.653 Å zwischen den Werten der Referenzverbindungen (2.696 Å und 2.644 Å).

An dieser Stelle sei betont, dass der einzige Unterschied zwischen [**L11-CH₂La(hmds)₂**] und [**L10-CH₂La(hmds)₂**] das Substitutionsmuster am P-Brückenkopffatom ist. Die Phenyl-Gruppen üben dennoch einen so entscheidenden sterischen wie auch elektronischen Einfluss aus, dass in [**L11-CH₂La(hmds)₂**] im Gegensatz zu [**L10-CH₂La(hmds)₂**] keine zusätzliche Stabilisierung des großen Lanthan-Zentralatoms durch agostische C-H-Wechselwirkungen mit einer Methyl-Gruppe der SiMe₃-Einheit stattfindet.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in ° [L11-CH₂La(hmds)₂**].**

	Winkel / °		Winkel / °
Cp _{Zentroid} -La1-C22	86.3	Cp _{Zentroid} -La1-N2	116.3
Cp _{Zentroid} -C1-P1	162.1	N1-La1-N2	114.2(1)
Cp _{Zentroid} -La1-N1	118.4	La1-C22-P1-C1	-2.8(3)

Eine Folge der Anwesenheit der Phenyl-Gruppen ist zudem ein geringfügig vergrößerter Cp_{Zentroid}-La1-C22-Winkel von 86.3° anstelle von 85.8° für das methylysubstituierte Derivat. Alle *CpPC*-Lanthan-Komplexe besitzen somit Cp_{Zentroid}-La-C_{Methylen}-Winkel, die zwischen den Werten für die artverwandten *CpPN-Constrained-Geometry*-Komplexe des Lanthans [(η^5 : η^1 -C₅Me₄PMe₂NAd)La(hmds)₂] (Ad = Adamantyl-) mit 83.9°^[97] und [(C₅Me₄SiMe₂N(2,4,6-Me₃C₆H₂))La(*o*-CH₂C₆H₄NMe₂)(thf)] mit 91.4° liegen.^[103] In [**L11-CH₂La(hmds)₂**] schneidet die C1-P1-Achse die C5-Ebene mit einem Winkel von 17.9°, während im artverwandten *CpPN*-Komplex der Winkel 16.3°^[97] beträgt. Des Weiteren ist der Torsionswinkel La1-C22-P1-C1 mit einem Wert von nahezu 0 (ϕ = -2.8(3)) sehr interessant, da hieraus hervorgeht, dass trotz des sperrigen *t*Bu-Substituenten das Lanthan-Atom symmetrisch vom *CpPC*-Liganden chelatisierend koordiniert wird.

4.2.4 Reaktivitätsstudien mit [(η^5 : η^1 -C₅Me₄PMe₂CH₂)SE(hmds)₂]

Die zuvor vorgestellten neuartigen *CpPC*-Amido-Komplexe der Seltenerdmetalle zeichnen sich durch ihre hohe thermische Stabilität aus. Jedoch bedeutet eine hohe Stabilität auch eine geringe Aktivität und damit verbunden auch häufig eine geringere katalytische Aktivität im Vergleich zu Alkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle.

Umsetzungen von [**L8-CH₂La(hmds)₂**] mit [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] zwecks Darstellung kationischer Spezies führten zu einem Produktgemisch. Näheres zu kationischen Spezies findet man in Kapitel I, Abschnitt 2.6.

Demzufolge sollten die neuen Verbindungen auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten getestet werden.

Da eine Derivatisierung von SE-Amiden zu SE-Alkylen nicht möglich ist, jedoch die Synthese von SE-Aluminaten des Typs [SE(AlMe₄)₃] literaturbekannt ist,^[110,111,112] wurde eine Darstellung eines *CpPC*-SE-Aluminates angestrebt. Dabei hat sich die Methode der

Umsetzung von *in situ* gebildeten $\text{SE}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3$ -Verbindungen mit AlMe_3 etabliert. Die Aufreinigung erfolgte durch Kristallisation aus Hexan. Anwendung finden diese Aluminierte schon sehr erfolgreich in der Isopren-Polymerisation: $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$ (0.1 mol%) beispielsweise ist in der Lage, nach 15 min. Reaktionszeit mit einer *cis*-Selektivität von >99% einen quantitativen Umsatz zu erzielen.^[111]

Die Synthese von $[\mathbf{L8}\text{-CH}_2\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$ gelang durch Umsetzung von $[\mathbf{L8}\text{-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ bei 0°C in Hexan mit einer $[\text{AlMe}_3]_2$ -Lösung in Toluol (Abbildung 57).

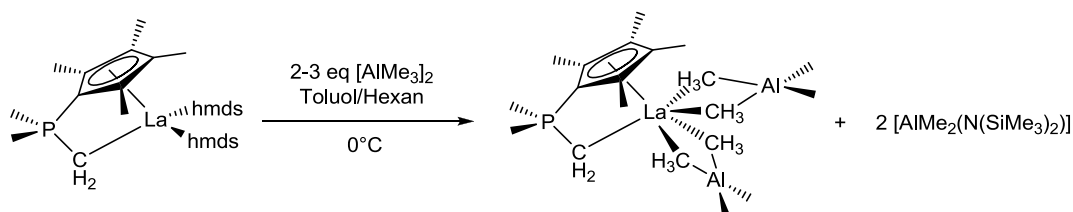


Abbildung 57: Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$.

Das Lösungsmittel und überschüssiges $[\text{AlMe}_3]_2$ wurden im Vakuum entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen des gewünschten Produkts, allerdings lässt sich ein weiterer Signalsatz einer Spezies erkennen, die als das Nebenprodukt $[\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ identifiziert werden kann. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum lassen sich jedoch beide Produkte offenbar nicht in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden: Es wird nur ein sehr breites Signal bei 156 ppm beobachtet. Bei Kristallisationsversuchen aus Hexan bei -30°C fielen beide Komponenten als kristalline Feststoffe aus, da sie ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Das Nebenprodukt $[\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ lässt sich durch Sublimation bei 110°C bei ca. 1 mbar in nur 1.5 h als kristalliner farbloser Feststoff isolieren, allerdings führt dies zur Zersetzung des Produktes. Als Fazit lässt sich festhalten, dass das Nebenprodukt $[\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ ähnliche Eigenschaften zu dem gewünschten Produkt aufweist. Das bei RT als Flüssigkeit vorliegenden Nebenprodukt $[\text{AlMe}_2(\text{NMe}_2)]$, welches in literaturbekannten Umsetzungen entsteht, verbleibt hingegen bei Kristallisationsversuchen aus Hexan in Lösung. Demnach sollte in zukünftigen Ansätzen analog zur Literatur von Seltenerdmetall-Dimethylamiden als Edukte zur Synthese von Aluminaten ausgegangen werden, was die Abtrennung erleichtern sollte.

Des Weiteren wurde $[\mathbf{L8}\text{-CH}_2\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ im NMR-Maßstab mit $\text{Al}i\text{Bu}_3$ in C_6D_6 umgesetzt (Abbildung 58). Obwohl im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Hauptsignal bei $\delta_{\text{P}} = -33.4$ ppm (95%) für eine neue Spezies detektiert wurde, konnte das ^1H -NMR-Spektrum aufgrund einer Vielzahl an Signalen nicht interpretiert werden.

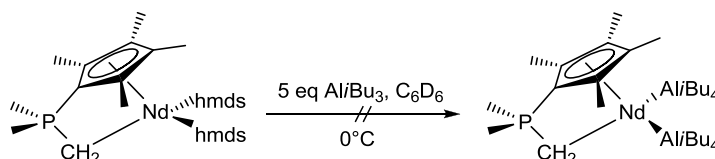


Abbildung 58: Versuch zur Darstellung von $[\mathbf{L8}\text{-CH}_2\text{Nd}(\text{Al}i\text{Bu}_4)_2]$ im NMR-Maßstab.

Letztlich sollte die Reaktivität von $[\mathbf{L8-CH_2La(hmds)_2}]$ gegenüber einem Carbodiimid getestet werden. Durch eine Insertionsreaktion in die SE-N-Bindung könnte ein Guanidinato-Komplex entstehen.

Die artverwandten Amidinato-SE-Verbindungen sind als thermisch stabile und sogar sublimierbare Verbindungen bekannt, ihre Synthese durch Insertionsreaktionen ist jedoch selten beschrieben.^[113,114,115,116]

$[\mathbf{L8-CH_2La(hmds)_2}]$ wurde im NMR-Maßstab in C_6D_6 mit Di-*iso*-propylcarbodiimid umgesetzt. Nach einem Tag bei RT zeigte die spektroskopische Kontrolle lediglich Signale der Edukte. Das YOUNG-NMR-Rohr wurde 3 h auf 60°C erhitzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten daraufhin drei Signale bei $\delta_P = 37.7$ ppm (20%), 9.1 ppm (40%) und 8.8 ppm (40%) detektiert werden.

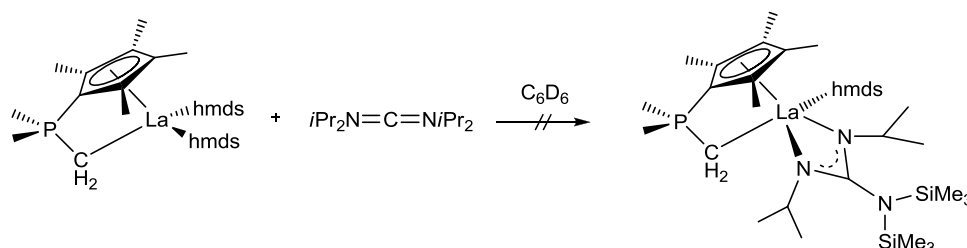


Abbildung 59: Versuch zur Darstellung von $[\mathbf{L8-CH_2La(hmds)((NiPr)_2CN(SiMe_3)_2)]$.

$[\mathbf{L8-CH_2La(hmds)_2}]$ scheint gegenüber Carbodiimiden bei RT unreaktiv zu sein. Erhitzen auf 60°C der Reaktionslösung führte allerdings zu einem unselektiven Reaktionsverlauf.

Während der Alkyl-*Constrained-Geometry*-Komplex $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Y(CH_2SiMe_3)_2]$ schon bei RT mit Di-*iso*-propylcarbodiimid zu $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Y((NiPr)_2CCH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_3)]$ ^[97,117] und der Amido-Komplex $[(C_5H_5)_2SE((NiPr)_2)(thf)]$ (Yb, Dy, Gd) zu $[(C_5H_5)_2SE((NiPr)_2)CNiPr_2]$ ^[118,119] reagiert, sind bisher keine Umsetzungen mit einer SE-hmds-Verbindungen zu Amidinato-Komplexen bekannt. Die Ursache liegt scheinbar in den sterischen Eigenschaften des hmds-Liganden, der das Metallzentrum zu stark abschirmt und die Verbindung damit reaktionsträge macht. Durch die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien lag es nahe im Folgenden die Synthese von reaktiveren Alkyl- und Halogenido-*CpPC*-Komplexen anzustreben.

4.3 *CpPC*-Halogenido-*Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle

Die Salzeliminierungsreaktion war die erste Synthesemethode, die zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle angewendet wurde. BERCAW konnte durch die Umsetzung der dilithiierten Spezies des klassischen *CpSiN*-Liganden mit $[ScCl_3(thf)_3]$ den entsprechenden *CpSiN*-Halogenido-*Constrained-Geometry*-Komplex darstellen. Dieser wurde im Anschluss mit einem Äquivalent $LiCH_2SiMe_3$ in die entsprechende Alkyl-Verbindung überführt.^[120,121,122] Daraus ließen sich wiederum Hydrido-Spezies generieren, die erfolgreich in der Olefinpolymerisation eingesetzt wurden.^[120,123,124]

Daher sollte die Darstellung neuer *CpPC*-Halogenido-*Constrained-Geometry*-Komplexe untersucht werden.

Die Verbindungen des Typs $[\mathbf{L9-CH_2SECl_2}]_2$ werden in allen Abbildungen als Dimer dargestellt, da das Seltenerdmetall durch zwei kleine Chlorido-Liganden neben dem *CpPC*-Liganden nicht abgesättigt wäre und eine zusätzliche Koordination von einem Äquivalent THF mittels NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren spricht die gute Löslichkeit der Verbindungen in Toluol für ein derartiges nach außen wenig polares Dimer.

4.3.1 Darstellung von $[(C_5Me_4PMe_2CH_2)YCl_2]_2$

Erste Reaktionen des Lithiumsalzes $\mathbf{L9-CH_2Li}$ mit $[YCl_3(solv)_n]$ ($solv = thf, n = 2-3$; $solv = dme, n = 2$) in DME oder THF resultierten in Produktgemischen. Aufgrund einer Vielzahl an Signalen im 1H -NMR-Spektrum konnten nicht alle Nebenprodukte identifiziert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch ließen sich unter Anderem die Signale für $\mathbf{L9-CH_3}$ und für die Isomere des Phosphoniumsalzes $\mathbf{2a}$ und $\mathbf{2b}$ detektieren. Dieses Ergebnis gibt Grund zu der Annahme, dass $\mathbf{L9-CH_2Li}$, welches in THF für die Zeit der Reaktion (2-3 h) stabil ist, in Anwesenheit von Seltenerdmetall-Halogeniden, die die Azidität von koordinierenden Lösungsmitteln erhöhen, unter Anderem protoniert wurde.

Um dieses Problem zu unterbinden, wurde eine Salzelimierung in einem aprotischen Lösungsmittel wie Toluol durchgeführt. Zunächst wurde untersucht, ob eine Isolierung von $\mathbf{L9-CH_2Li}$ überhaupt notwendig ist oder ob eine Eintopfsynthese zum gewünschten Produkt führt. Dazu wurde $[YCl_3(thf)_{2.5}]$ zusammen mit $\mathbf{L9-CH_3}$ in Toluol suspendiert und bei $0^\circ C$ tropfenweise mit einem Äquivalent PhLi (Lösung in nBu_2O /Benzol) versetzt (Abbildung 60).

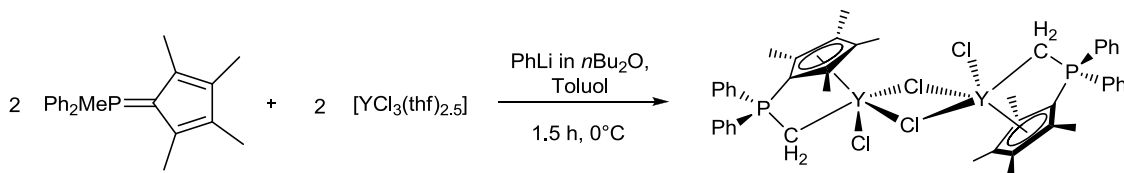


Abbildung 60: Darstellung von $[\mathbf{L9-CH_2YCl_2}]_2$.

An dieser Stelle wurde PhLi und nicht MeLi oder $nBuLi$ als Base gewählt, um eine eventuell mögliche Nebenreaktion, in der die Base als Nukleophil am P-Atom agiert, zu unterbinden. In der Literatur wurde dieses Phänomen bei phenylsubstituierten P(V)-Verbindungen bereits beobachtet.^[125,126,127] SEYFERT und Mitarbeiter untersuchten die nukleophile Substitution von Phenyl-Substituenten durch Lithiumalkyle oder GRIGNARD-Reagenzien an Triphenylphosphinoxid und -sulfid.^[125,126,127] THOMAS konnte dieses Ergebnis mit einem Deuterierungsexperiment bestätigen.^[100]

Nach 1.5 h Reaktionszeit bei $0^\circ C$ wurde die Reaktionsmischung über CELITE[®] abfiltriert um LiCl abzutrennen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte während einer Reaktionskontrolle vor der Aufarbeitung ein Hauptsignal bei $\delta_P = 12.8$ ppm (Dublett, 83%), mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{PY} = 7.6$ Hz. Diese Kopplung ist ein entscheidender Hinweis auf die Bildung einer CH_2 -Brücke zwischen dem Phosphor-Atom und dem Yttrium-Atom. Neben

diesem Signal wurden zwei Nebenprodukte (3% und 10%) mit ähnlicher Verschiebung und gleichem Aufspaltungsmuster detektiert, die ebenfalls eine Struktureinheit PCH_2Y enthalten sollten. Die Nebenprodukte ließen sich durch Extraktion mit Pentan entfernen. Die Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{YCl}_2]_2$ wurde in Form eines beigen Feststoffes erhalten und wurde ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass selbst nach 3 d Trocknen im Feinvakuum bei 40°C geringe Spuren an Pentan und THF in der Substanz verbleiben. Allerdings handelt es sich um weniger als ein Äquivalent THF (13 mol%), sodass eine stöchiometrische Koordination im Komplex ausgeschlossen werden kann. Zudem führt die Überlagerung von Signalen dazu, dass das Signal der Methylen-Brücke PCH_2Y im ^1H -NMR-Spektrum nicht genau identifiziert werden kann.

Eine Chloranalyse zeigt einen prozentualen Anteil an Chlor von 14.35% (berechnet 14.80%). Eine Reaktionsführung in dem weniger aziden THP (Tetrahydropyran) als Lösungsmittel und die Verwendung von $[\text{YCl}_3(\text{thp})_2]$ liefert das gleiche Ergebnis.

Unter identischen Reaktionsbedingungen wurde **L9-CH₃** mit $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$ in Toluol vorgelegt und eine Lösung von PhLi in *n*Bu₂O/Benzol hinzugespritzt (Abbildung 61). Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte nach 1 h die Bildung von **L9-CH₂Li** ($\delta_{\text{P}} = 21.7$ ppm) und einer neuen Spezies bei $\delta_{\text{P}} = 56.3$ ppm. Nach weiteren 1.5 h wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal mehr für **L9-CH₂Li**, neben dem Signal bei $\delta_{\text{P}} = 56.3$ ppm jedoch ein neues stark verbreitertes Signal bei $\delta_{\text{P}} = 35.3$ ppm beobachtet. Erst nach weiteren 8 h bei RT handelte es sich laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie um eine einzige Spezies (bs 35.3 ppm). Das Intermediat mit einem Signal bei 56.3 ppm konnte weder isoliert noch identifiziert werden. Die Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{SmCl}_2]_2$ konnte ^{13}C -NMR-spektroskopisch ebenfalls nicht vollständig identifiziert werden.

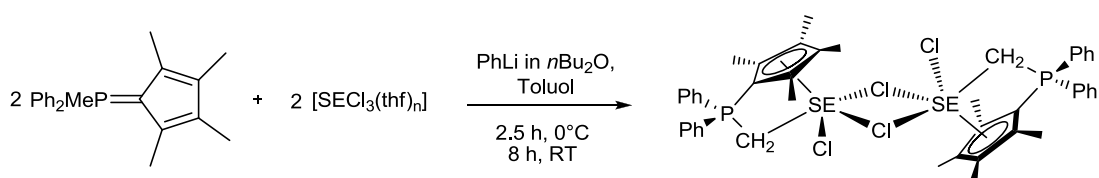


Abbildung 61: Versuche zur Darstellung von $[\text{L9-CH}_2\text{SECl}_2]_2$ (SE = Sc, Sm; $n = 2, 3$).

Während der Reaktion von **L9-CH₃** mit $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ und drei Äquivalenten PhLi zeigte die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zunächst drei verschiedene Signale, die dem Lithiumsalz **L9-CH₂Li** und zwei neuen Spezies zugeordnet werden konnten. Die Aufarbeitung der braunroten Reaktionslösung wurde wie in der vorherigen Reaktion durchgeführt, wobei nach Einengen des Filtrats ein öliger Rückstand zurückblieb. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Feinvakuum wurde ein gelblicher, pulveriger Feststoff erhalten, der nur mäßig löslich in Benzol war. Eine Identifizierung beider Produkte anhand von NMR-Spektroskopie ist nicht möglich.

Um eine Stufe weniger in der Synthese zum gewünschten Produkt $[\text{L9-CH}_2\text{YCl}_2]_2$ vollziehen zu müssen, wurde die Darstellung direkt aus dem Phosphoniumsalz **2** ohne Isolierung des Liganden **L9-CH₃** anvisiert. In Abbildung 62 sind zwei Methoden dieser Synthese dargestellt. Bei **Methode A** wurde **2** mit $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ in Toluol vorgelegt. Bei 0°C wurden 2 eq PhLi als *n*BuO₂/Benzol-Lösung hinzugespritzt. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische

Reaktionskontrolle nach 1 h zeigt eine Vielzahl (>8) an Signalen im Bereich von $\delta_P = 6.2$ ppm bis 15.1 ppm.

Bei der **Methode B** wurde zunächst das Phosphoniumsalz **2** mit 2 eq PhLi in Et₂O umgesetzt. In Kapitel 2.4 wurde die analoge Reaktion mit *n*BuLi bereits beschrieben. Eine Reaktionskontrolle nach 4 h zeigte einen selektiven Umsatz zu **L9-CH₂Li**. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand ohne Abtrennung des LiI in Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde bei 0°C zu einer Suspension von [YCl₃(thf)_{2.5}] in Toluol getropft. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 30 min. zeigte drei Signale: $\delta_P = 22.6$ ppm (24%, **L9-CH₂Li**), 14.9 ppm (bs, 57%, [**L9-CH₂YCl₂**]₂) und 3.11-2.39 ppm (bs, 19%, **L9-CH₃**). Nachdem die Mischung 15 h bis auf 55°C erhitzt wurde, konnte eine Zunahme des Produktsignals bis auf 78% detektiert werden. Nach weiteren 10 h bei 55°C wurden zudem Signale für Nebenprodukte beobachtet.

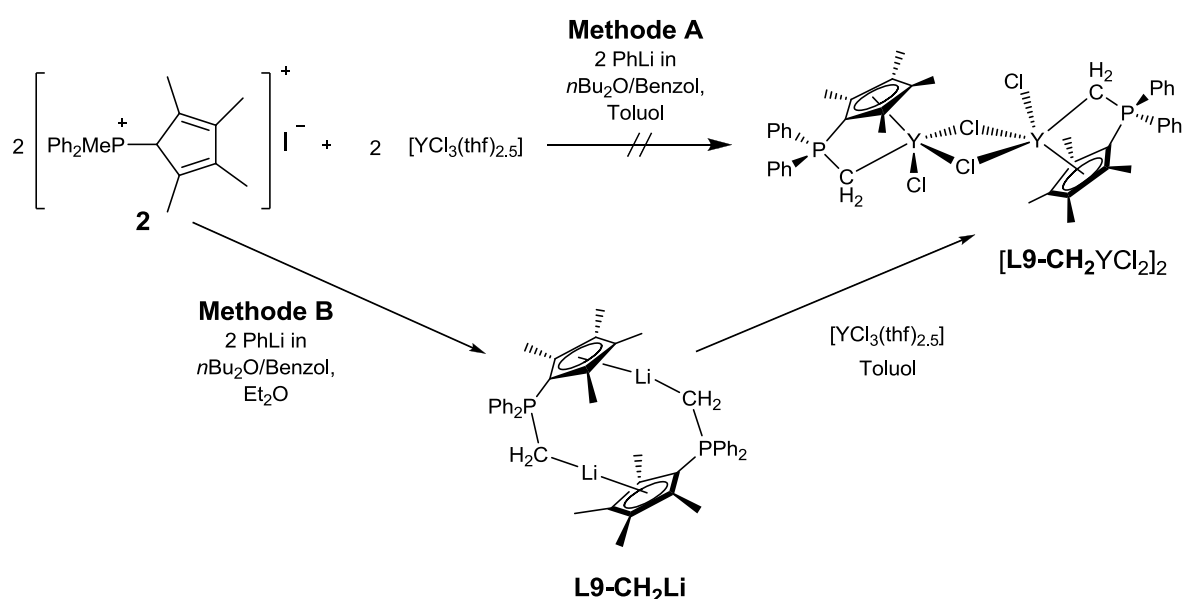


Abbildung 62: Versuch der Darstellung von **[L9-CH₂YCl₂]₂** ohne Isolierung von **L9-CH₃** direkt aus **2**.

Der entscheidende Unterschied der **Methode B** zu der erfolgreichen Synthesemethode aus Abbildung 60 ist die Anwesenheit eines Äquivalentes LiI in der Umsetzung von **L9-CH₂Li** zu **[L9-CH₂YCl₂]₂**. Dies führt dazu, dass die darauffolgende Salzeliminierungsreaktion mit [YCl₃(thf)_{2.5}] langsamer abläuft. Das Lithium-Kation scheint zusätzlich an **L9-CH₂Li** zu koordinieren und damit die Reaktivität von **L9-CH₂Li** gegenüber dem Seltenerdmetallhalogenid herabzusetzen. Es ist literaturbekannt und kinetisch belegt, dass Lithiumhalogenide bei Salzeliminierungsreaktionen durch Aggregation mit Lithiumorganylen die Reaktivität dieser verringern.^[128,129,130]

4.3.2 Darstellung neuer Amido-Halogenido-Präkursoren der Seltenerdmetalle

Die Salzeliminierungsreaktion scheint keine prädestinierte Methode zur Darstellung von *CpPC*-Halogenido-*Constrained-Geometry*-Komplexen zu sein. Zum einen führen während der Reaktion entstehende Lithiumsalze zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis hin zur Inhibierung der Salzeliminierung, zum anderen verlaufen die Reaktionen schlicht

unselektiv. Demzufolge sollten Halogenido-Spezies der *CpPC*-Liganden über die bereits erfolgreich durchgeführte Amineliminierungsreaktion dargestellt werden. Hierzu werden heteroleptische Amido-Halogenid-Präkursoren der Seltenerdmetalle des Typs $[\text{SE}(\text{X})(\text{hmds})_2(\text{solv})]_n$ ($n = 1, 2$) eingesetzt. In den resultierenden Komplexen werden ein hmds- und ein Halogenid-Ligand verbleiben. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass das Produkt durch die Anwesenheit eines sterisch anspruchsvollen hmds-Liganden auf der einen Seite in organischen Lösungsmitteln gut löslich sein und auf der anderen Seite nicht zur Dimerbildung neigen sollte.

Erste Arbeiten zur Synthese von $[\text{SE}(\mu\text{-Cl})(\text{hmds})_2(\text{thf})]_2$ -Verbindungen ($\text{SE} = \text{Eu, Gd, Yb, Y}$) und die Strukturen der Gadolinium- und Ytterbium-Komplexen wurden von ASPINALL 1989 veröffentlicht.^[131] Es konnte gezeigt werden, dass die Koordinationsphäre der Seltenerdmetall-Zentralatome durch die Koordination eines Äquivalents THF und durch Dimerbildung über Chlorido-Brücken abgesättigt wird. Es wurde postuliert, dass aufgrund der geringeren sterischen Abschirmung des Zentralatoms im Gegensatz zu den entsprechenden $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ -Verbindungen, die Darstellung der Komplexe der großen Seltenerdmetalle ab Samarium nicht möglich sei. 10 Jahre später gelang DEHNICKE schließlich doch die Synthese von $[\text{Sm}(\mu\text{-X})(\text{hmds})_2(\text{thf})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$)^[132] und AGARWAL und GREINER setzten die Verbindungen erfolgreich in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton ein.^[133] Kurz darauf wurden die Strukturen analoger Verbindungen der großen Seltenerdmetalle Neodym und Cer veröffentlicht.^[134] Während die entsprechende Verbindung des Lanthans $[\text{La}(\text{hmds})_2(\text{X})(\text{thf})_n]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ bisher nicht literaturbekannt ist, wurde die Verbindung mit $\text{X} = \text{I}$ beschrieben.^[135] Zudem wurde ein Dimer der Summenformel $[(\text{La}(\mu\text{-Cl})(\text{hmds})_2(\mu\text{-SPh})(\text{La}(\text{hmds})_2(\text{thf})_2)]_2$ mit einem Thiolatliganden in der Brückenposition dargestellt.^[136] Die großen Seltenerdmetalle neigen stark zur Bildung von *Metallat*-Komplexen oder der thermodynamisch begünstigten homoleptischen Verbindungen $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$,^[135] die durch Sublimation abgetrennt werden müssen.^[137]

Für das frühe Seltenerdmetall Ytterbium gelang es zudem den σ -donorfreien Komplex $[\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{hmds})_2]_2$ zu isolieren. Der koordinativ ungesättigte Komplex stabilisiert sich zusätzlich über eine agostische Si-C-Wechselwirkung zum Zentralatom.^[138]

Die Amido-Halogenido-Verbindung des kleinsten aller Seltenerdmetalle, Scandium, wurde lediglich in einem japanischen Patent beschrieben.^[139] Die mono-hmds-substituierte Verbindung $[\text{ScCl}_2(\text{hmds})(\text{thf})_2]$ hingegen ist bereits in der Literatur beschrieben worden.^[140]

Für Testansätze zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen mit dem *CpPC*-Liganden sollten drei Präkursoren mit unterschiedlichen Größen des Seltenerdmetall-Atoms und verschiedenen Reaktivitäten eingesetzt werden. Zielverbindungen waren $[\text{ScCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$,^[139] $[\text{YCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$ ^[131,141] und $[\text{La}(\text{X})(\text{hmds})_2(\text{thf})]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verbindung $[\text{ScCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$,^[139] deren analytischen Daten lediglich in japanischer Sprache verfügbar sind, nach einer allgemeinen Syntheseroute dargestellt^[131] und vollständig charakterisiert. Zu einer Suspension von $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF wurden 2 eq $\text{Li}(\text{hmds})$ bei 0°C langsam zugetropft. Auf diese Weise gelang es die Trisubstitution zu vermeiden. Das Produkt $[\text{ScCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$ (**7**) wurde in guter Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert. **7** konnte ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch,

elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Einkristalle konnten aus Et₂O bei -30°C erhalten werden. Die Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 63 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 20 aufgelistet.

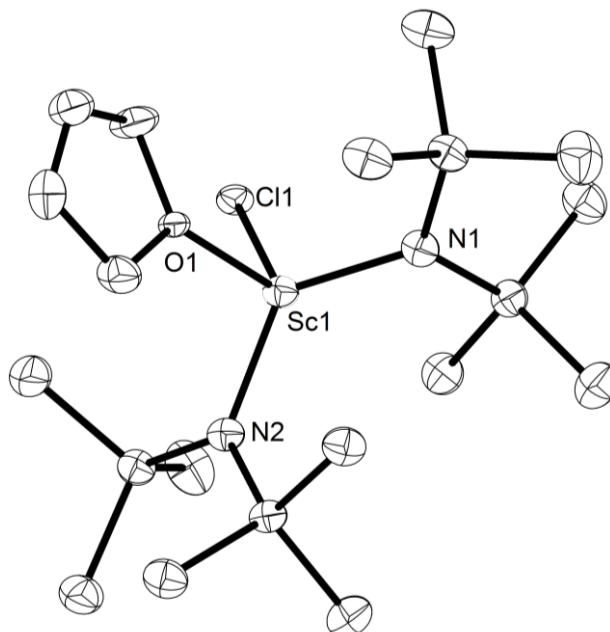


Abbildung 63: Molekülstruktur von [ScCl(hmds)₂(thf)] (**7**).

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° von [Sc(hmds)₂(thf)] (**7**).

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Sc1-N1	2.037(2)	N1-Sc1-N2	125.9(7)
Sc1-N2	2.049(2)	N1-Sc1-O1	109.2(6)
Sc1Cl1	2.381(6)	N1-Sc1-Cl1	108.4(5)
Sc1-O1	2.119(1)	N2-Sc1-O1	97.5(6)
		O1-Sc1-Cl1	95.6(4)

Während die Verbindung [Sc(μ -Cl)(tmds)₂]₂^[142] (tmds = N(SiMe₂H)₂) mit dem weniger sterisch anspruchsvollen tmds-Liganden kristallographisch bewiesen als Dimer vorliegt, ist die Koordinationsphäre des kleinen Seltenerdmetall-Zentralatoms in der Verbindung [ScCl(hmds)₂(thf)] durch die Anwesenheit der zwei sterisch anspruchsvollen hmds-Liganden und durch THF abgesättigt. Die Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das koordinierte THF-Molekül wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 52:48 fehlgeordnet verfeinert. Die Atome mit geringerer Besetzung sind nicht abgebildet.

Das Scandium-Atom ist verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. Die Winkel variieren von 95.6(4)° bis 125.9(7)°. Aufgrund des sterischen Anspruchs der hmds-Liganden ist der Winkel N1-Sc1-N2 mit 125.8(7)° stark aufgeweitet. Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen von Sc1-N1 mit 2.037(2) Å und Sc1-N2 mit 2.049(2) Å liegen im gleichen Bereich wie für die homoleptische Verbindung [Sc(hmds)₃] (d(Sc-N) = 2.049 Å)^[143] und für [ScCl₂(hmds)(thf)₂] (d(Sc-N) = 2.039(2) Å).^[140] Die Sc-Cl-Bindung liegt mit einem Wert

von 2.381(6) Å ebenfalls im Bereich der Werte für $[\text{ScCl}_2(\text{hmds})(\text{thf})_2]$ (2.398(1) Å bzw. 2.379(1) Å).

Analog wurde $[\text{YCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$ nach Literaturvorschrift dargestellt.^[131,141] Desweiteren konnte durch die Zugabe von zwei Äquivalenten $\text{Li}(\text{hmds})$ in THF zu einer Suspension von $[\text{LaBr}_3(\text{solv})_n]$ ($\text{solv} = \text{thf}, \text{dme}; n = 3, 2$) in THF die neue Verbindung $[\text{LaBr}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$ (**8**) synthetisiert werden. Die Verbindung wurde ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Umsetzungen der neuen Seltenerdmetall-Präkursoren mit *CpPC*-Liganden sind in den Kapiteln 4.3.3 und 4.3.4 beschrieben.

4.3.3 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PR}_2\text{CH}_2)\text{LaBr}(\text{hmds})]$

Im NMR-Maßstab wurden der Ligand **L8-CH₃** und $[\text{LaBr}(\text{hmds})_2(\text{thf})]_2$ in C_6D_6 umgesetzt. Die Zusammensetzung wurde per ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Nach 3 h bei RT konnte ein neues stark verbreitertes Signal bei $\delta_{\text{P}} = 0.8$ ppm beobachtet werden. Daneben bildete sich jedoch nach 4 h ein neues Signal bei $\delta_{\text{P}} = 9.2$ ppm. Das Signal für **L8-CH₃** bei $\delta_{\text{P}} = -5.4$ ppm wurde nicht detektiert. Nach weiteren 6 h bei 75°C lag lediglich die Spezies mit dem Signal bei $\delta_{\text{P}} = 9.2$ ppm in der Lösung vor. Die Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum können der Verbindung $[\text{L8-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmds})]$ zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = -0.27$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz und einem Integral von zwei lässt sich der Methylen-Brücke zwischen dem P-Atom und dem La-Atom zuordnen. Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 0.79$ ppm mit $^2J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz lässt sich mit einem Integral von sechs den am P-Atom verbliebenen Methylgruppen zuweisen. Das Zwischenprodukt, dessen Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 0.8$ ppm erscheint, konnte nicht isoliert werden, jedoch ist davon auszugehen, dass es sich um ein LEWIS-Säure-Base-Addukt $[\text{L8-CH}_3\text{LaBr}(\text{hmds})_2(\text{thf})_n]$ ($n = 0, 1$) handelt (Abbildung 64). Während **L8-CH₃** mit $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ kein LEWIS-Säure-Base-Addukt bildet, sondern direkt zu $[\text{L8-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ reagiert (Kapitel 4.2.1), lässt sich hierbei aufgrund des verminderten sterischen Anspruchs die Bildung eines Addukts als Zwischenprodukt detektieren.

In der analogen Reaktion von $[\text{LaBr}(\text{hmds})_2(\text{thf})]_2$ mit **L9-CH₃** in d^8 -Toluol wurde NMR-spektroskopisch bereits nach 3 h bei RT eine Änderung der chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 2.1$ ppm (**L9-CH₃**) nach $\delta_{\text{P}} = 14.4$ ppm (Produkt) festgestellt. Das Signal einer Zwischenstufe lässt sich jedoch eher bei einer Änderung der chemischen Verschiebung um ca. $\Delta\delta_{\text{P}} = 5$ ppm erwarten. Die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich der Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmds})]$ zuordnen (Abbildung 64). Die Methylen-Brücke dieser Verbindung zeigt sich in einem Dublett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{H}} = 0.44$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 6.1$ Hz.

In beiden Versuchen ließ sich nicht feststellen, ob im Komplex zusätzlich ein THF-Molekül am Zentralatom koordiniert, da in den erwarteten Bereichen der NMR-Spektren auch die Resonanzen von freiem THF zu beobachten sind.

Anschließend wurde die Messtemperatur stufenweise um 10°C erhöht und jeweils ein ^{31}P - und ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen, um die Stabilität des Produktes zu überprüfen. Die Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmds})]$ ist bis 100°C in d^8 -Toluol stabil.

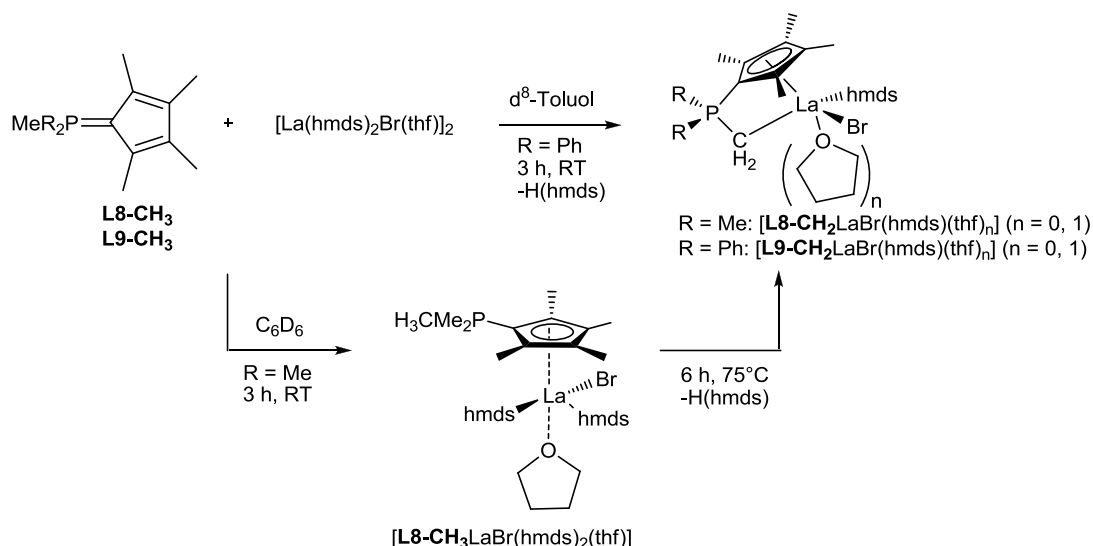


Abbildung 64: Darstellung von $[\text{L8-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmde})_2(\text{thf})_n]$ und $[\text{L9-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmde})_2(\text{thf})_n]$ ($n = 0, 1$).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Fall des P-Phenyl-substituierten Liganden **L9-CH₃** im Gegensatz zum Liganden **L8-CH₃** das Zwischenprodukt $[\text{LX-CH}_3\text{LaBr}(\text{hmde})_2(\text{thf})]$ nicht spektroskopisch beobachtet werden konnte. Dieses Ergebnis lässt sich auf den geringeren sterischen Anspruch am P-Atom und die geringere Azidität des Protons der Methyl-Gruppe in **L8-CH₃** zurückführen.

4.3.4 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{LaBr}]$

In dem nächsten Versuch sollte erstmals eine metallocenartige Verbindung des neuen *CpPC*-Systems durch Amineliminierung unter Einsatz des neuen Lanthan-Präkursors $[\text{La}(\text{hmde})_2\text{Br}(\text{thf})]_2$ (**8**) dargestellt werden. **8** wurde in Toluol vorgelegt und zwei Äquivalente **L8-CH₃** wurden als Lösung in Toluol zugespritzt. Nach 3 h Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung per ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Ein postulierter Mechanismus der Umsetzung zu $[(\text{L8-CH}_2)_2\text{LaBr}]$ über spektroskopisch-detektierbare Zwischenstufen ist in Abbildung 65 dargestellt. Analog zur Reaktion aus Kapitel 4.3.3 bildet sich zunächst selektiv das LEWIS-Säure-Base-Addukt $[\text{L8-CH}_3\text{LaBr}(\text{hmde})_2(\text{thf})_n]$ ($n = 0, 1$) mit einem breiten Signal bei $\delta_{\text{P}} = 0.8$ ppm (Toluol, 121.5 MHz). Nach Erhitzen für 6 h auf 75°C liegen zwei Spezies nebeneinander vor. Die chemische Verschiebung bei $\delta_{\text{P}} = 9.1$ ppm lässt sich der Verbindung $[\text{L8-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmde})]$ zuordnen (vgl. Kapitel 4.3.3). Zusätzlich lässt sich ein stark verbreitertes Signal bei $\delta_{\text{P}} = -3.1$ ppm für die Verbindung $[(\text{L8-CH}_3)\text{L8-CH}_2\text{LaBr}(\text{hmde})]$ beobachten, wobei die Breite des Signals auf ein dynamisches Koordinationsverhalten des neutralen Liganden **L8-CH₃** schließen lässt. Nach weiteren 10 h bei 75°C konnte die Bildung einer einzigen Verbindung mit einer Resonanz bei $\delta_{\text{P}} = 5.9$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden.

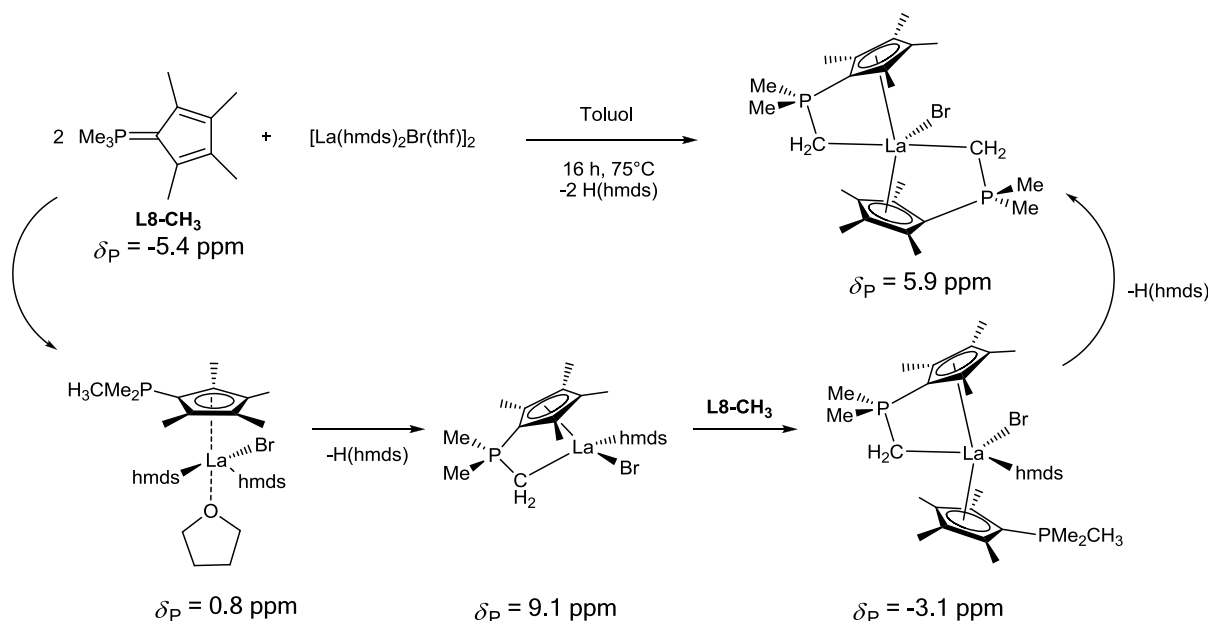
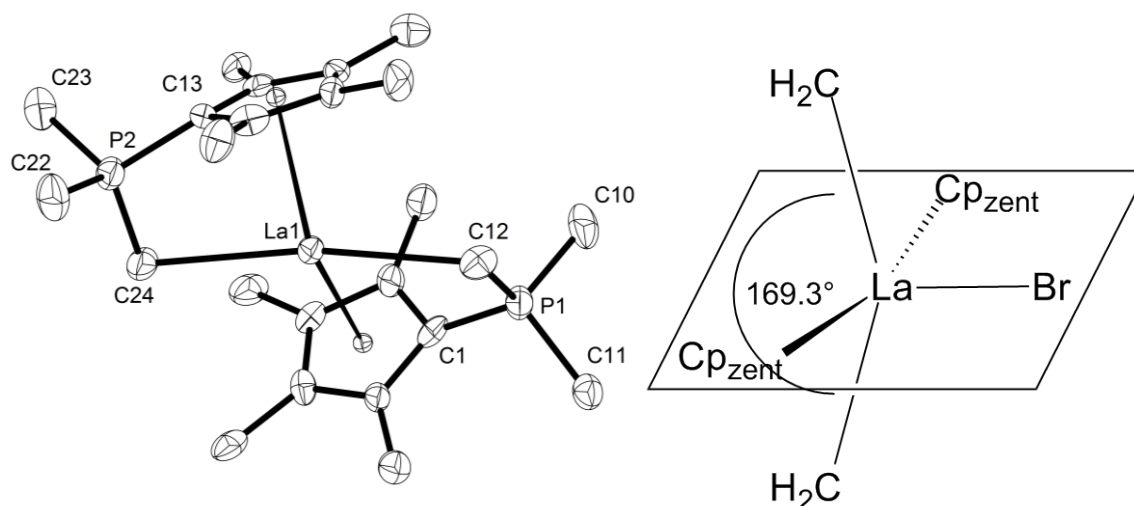


Abbildung 65: Darstellung von $[(\mathbf{L8-CH_2})_2\text{LaBr}]$ über drei detektierbare Zwischenstufen mit ihren chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum (Toluol, 121.5 MHz).

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum vollständig entfernt. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum sind teilweise verbreitert. Dies deutet daraufhin, dass in $[(\mathbf{L8-CH_2})_2\text{LaBr}]$ in Lösung die Liganden einem Austausch ihrer Koordinationsstellen entweder durch Pseudorotation oder durch La-C-Dissoziation unterliegen. Die chemische Verschiebung der Methylenbrücke zwischen dem La-Atom und dem P-Atom lässt sich als wichtigstes spektroskopisches Indiz für die Koordination von $\mathbf{L8-CH_2}^-$ als anionischer Ligand bei $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{D}_6) = -0.30$ ppm beobachten. Jedoch ist hier die $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplung aufgrund der Breite des Signals nicht aufgelöst.

Einkristalle von $[(\mathbf{L8-CH_2})_2\text{LaBr}]$ konnten bei RT aus einer Toluol-Lösung erhalten werden. Verbindung $[(\mathbf{L8-CH_2})_2\text{LaBr}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zunächst lässt sich feststellen, dass im Festkörper eine chelatartige $\eta^5:\eta^1$ -Koordination beider *CpPC*-Liganden am Metallatom gefunden wurde. Das Koordinationspolyeder um das Lanthan-Atom lässt sich als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben. Die Methylen-Einheiten nehmen hierbei die axialen und der Bromido- und die Cp-Liganden die äquatorialen Positionen ein. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 66 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Die ylidische Bindung P-C_{Cp} in $[(\mathbf{L8-CH_2})_2\text{LaBr}]$ ist mit $d(\text{P1-C1}) = 1.779(10)$ Å und $d(\text{P2-C13}) = 1.789(9)$ Å vergleichbar mit der Bindungslänge in dem Komplex $[\mathbf{L8-CH_2}\text{La}(\text{hmnds})_2]$ ($d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.793(9)$ Å in Kapitel 4.2.1), in dem $\mathbf{L8-CH_2}^-$ als anionischer Ligand fungiert. Im Vergleich zum Liganden $\mathbf{L8-CH_3}$ ($d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.730(3)$ Å) ist die P-C_{Cp}-Bindung verlängert und bestätigt die Zunahme ihres zwitterionischen Charakters in dem Komplex. Ein weiteres Indiz für die im Cp-Ring lokalisierte negative Ladung ist die Zunahme des aromatischen Charakters des Cp-Ringes. Dies lässt sich durch nahezu äquivalente C-C-Bindungslängen im Cp-Ring belegen.

Abbildung 66: Molekülstruktur von [(L8-CH₂)₂LaBr].Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° von [(L8-CH₂)₂LaBr].

	Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °
La1-Cp _{Zentroid1}	2.613	C24-La1-C12	169.3(3)
La1-Cp _{Zentroid2}	2.598	Cp _{Zentroid1} -La1-	143.0
La1-Br1	2.916(1)	Cp _{Zentroid2}	
P1-C1	1.779(10)	Cp _{Zentroid1} -La1-C24	84.5
P2-C13	1.789(9)	Cp _{Zentroid2} -La1-C12	85.6
La1-C24	2.776(8)	C12-La1-Br1	85.1(2)
La1-C12	2.848(8)	C24-La1-Br1	84.8(2)
P1-C12	1.724(8)	Cp _{Zentroid1} -La1-Br1	109.3
P2-C24	1.708(8)		

Die P-C_{Methylen}-Bindungslängen sind in [(L8-CH₂)₂LaBr] mit d(P1-C12) = 1.724(8) Å und d(P2-C24) = 1.708(8) Å stärker verkürzt im Vergleich zu d(P-C_{Methylen}) mit 1.747(8) Å in [L8-CH₂La(hm₂)₂]. Dieses Ergebnis lässt sich dadurch erklären, dass die La-C_{Methylen}-Bindung aufgrund sterischer Aspekte am Zentralatom verlängert ist: d(La1-C24) = 2.776(8) Å und d(La1-C12) = 2.848(8) Å im Vergleich zu d(La-C_{Methylen}) = 2.677(1) Å in der Referenzverbindung [L8-CH₂La(hm₂)₂].

Über metallocenartige Verbindungen des Lanthans, in denen sich zwei Cyclopentadienyl-Chelatliganden in der Koordinationssphäre befinden, wurde bisher nur wenig berichtet. Die Kristallstruktur eines CpSiN-Lanthanocens (Cp = Fluorenyl) [$\{\eta^3\text{-}\eta^1\text{-(3,6-}i\text{Bu}_2\text{C}_{13}\text{H}_6\text{)SiMe}_2\text{N}t\text{Bu}\}_2\text{La}\}\text{[Li(Et}_2\text{O)}_2\text{]}$] wurde aufgeklärt, allerdings handelt es sich hierbei um zwei dianionische Liganden, sodass noch ein Lithium-Ion in der Struktur eingebunden ist.^[144] Des Weiteren ist ein Bis-(Cyclopentadienylphosphazen)-Komplex des divalenten Ytterbiums von PETROV bekannt.^[145] Als verwandte Verbindung sei an dieser Stelle die Verbindung [$(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{LaCl}$] genannt, deren Zentralatom zwei Cyclopentadienyl-Liganden mit einem CH₂CH₂OMe-Henkel und einen Halogenid-Liganden

trägt. Die Verbindung wurde lediglich NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert.^[146] Die entsprechende Iodido-Verbindung $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{LaI}]$ wurde kristallographisch untersucht.^[147] Die Werte für $d(\text{LaI-Cp}_{\text{Zentroid1}}) = 2.613 \text{ \AA}$ und $d(\text{LaI-Cp}_{\text{Zentroid2}}) = 2.598 \text{ \AA}$ von $[(\text{L8-CH}_2)_2\text{LaBr}]$ sind vergleichbar mit den La-Cp_{Zentroid}-Bindungslängen, die für $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{LaI}]$ gefunden wurden (2.529 \AA bzw. 2.564 \AA).^[147] Der Winkel $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-La-Cp}_{\text{Zentroid}}$ 124.5° ist aufgrund des sterisch anspruchsvollen Iod-Atoms im Vergleich zu dem $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-La-Cp}_{\text{Zentroid}}$ -Winkel in $[(\text{L8-CH}_2)_2\text{LaBr}]$ stark verkleinert.

Als Referenzverbindung kann zudem $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LaBr}(\text{thf})]$ herangezogen werden.^[148] Der Vergleich der La-Br-Bindungslängen zeigt, dass der Wert der Referenzverbindung (2.889 \AA)^[148] nur geringfügig kleiner ist als der von $[(\text{L8-CH}_2)_2\text{LaBr}]$ mit $d(\text{LaI-Br1}) = 2.916(1) \text{ \AA}$. Die La-Cp_{Zentroid}-Bindungslänge der Referenzverbindung mit 2.485 \AA ^[148] liegt ebenfalls geringfügig unter den Werten für $d(\text{LaI-Cp}_{\text{Zentroid1}}) = 2.613 \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{LaI-Cp}_{\text{Zentroid2}}) = 2.598 \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis lässt sich durch den höheren sterischen Anspruch von **L8-CH₃** in $[(\text{L8-CH}_2)_2\text{LaBr}]$ und die höhere KZ begründen.

In einem weiteren Versuch sollte eine metallocenartige Lanthan-Verbindung des Liganden **L9-CH₃** dargestellt werden. Es zeigt sich jedoch, dass eine zweifache Substitution der hm₂s-Liganden durch zwei (**L9-CH₂**)⁻-Liganden auch nach 3 d bei 75°C nicht möglich ist. Dennoch lassen sich einige interessante Details dieser Reaktion (Abbildung 67) diskutieren.

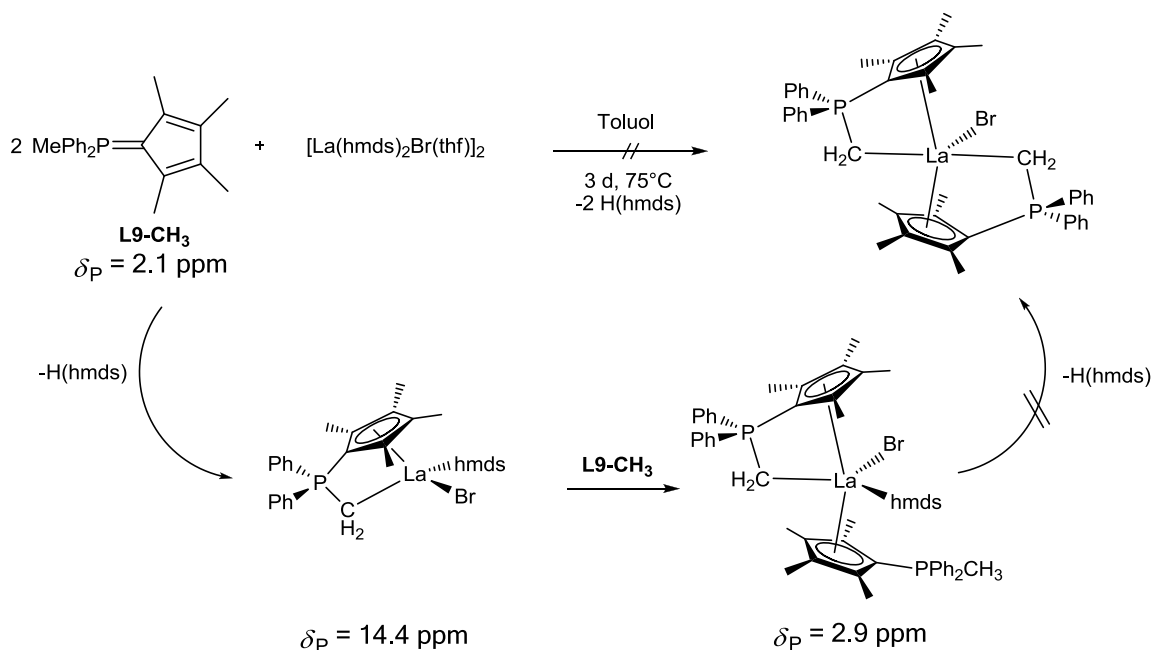


Abbildung 67: Versuch der Darstellung von $[(\text{L9-CH}_2)_2\text{LaBr}]$ über zwei detektierbare Zwischenstufen mit ihren chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum (Toluol, 121.5 MHz).

Wie bereits in Kapitel 4.3.3 dargestellt, lässt sich vor der Bildung von $[\text{L9-CH}_2\text{LaBr}(\text{hm}_2\text{s})]$ ($\delta_{\text{P}} = 14.4 \text{ ppm}$) keine Addukt-Zwischenstufe per ^{31}P -NMR-Spektroskopie detektieren. Eine Umsetzung von $[\text{L9-CH}_2\text{LaBr}(\text{hm}_2\text{s})]$ mit einem weiteren Äquivalent **L9-CH₃** führt hingegen zur Bildung eines Adduktes der Summenformel $[(\text{L9-CH}_3)\text{L9-CH}_2\text{LaBr}(\text{hm}_2\text{s})]$, welches sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein verbreitertes Signal bei $\delta_{\text{P}} = 2.9 \text{ ppm}$ zeigt. Da beide

Spezies $[\mathbf{L9-CH_2LaBr(hm)}ds]$ und $[(\mathbf{L9-CH_3})\mathbf{L9-CH_2LaBr(hm)}ds]$ nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen, lässt sich das LEWIS-Säure-Base-Addukt nicht isolieren und charakterisieren. Weiteres Rühren bei 75°C resultiert nach 3 d in einem Produktgemisch. Eine Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum für die gewünschte Verbindung $[(\mathbf{L9-CH_2})_2\text{LaBr}]$ konnte nicht detektiert werden.

4.4 *CpPC*-Alkyl- und -Alkyliden-*Constrained-Geometry*-Komplexe

Alkyl-*Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle wurden zunächst über eine Salzeliminierungsreaktion der lithiierten Spezies des Liganden mit Seltenerdmetallhalogeniden und anschließender Ligandenaustauschreaktion hergestellt. Die Alkaneliminierungsreaktion der protonierten Form der Liganden und entsprechenden Seltenerdmetallalkylen, meist $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($n = 2, 3$),^[149] wurde erstmals 1999 von OKUDA eingesetzt.^[150] Zahlreiche *CpSiN*-Alkyl-*Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle konnten auf diesem Weg synthetisiert werden.^[151] Diese Synthesemethode besitzt den entscheidenden Vorteil gegenüber der Salzeliminierung, dass für Seltenerdmetalle typische Nebenreaktionen wie *Metallat*-Komplexbildung oder Verbrückungen über Halogenido-Liganden vermieden werden können. Im Folgenden werden Experimente zur Darstellung von neuen *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle *via* Alkaneliminierung unter Verwendung von $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($n = 2, 3$) und deren überraschende, jedoch höchst interessanten Ergebnisse diskutiert.

4.4.1 *CpPC*-Komplexe des Samariums

In ersten Versuchen wurde der Ligand $\mathbf{L9-CH_3}$ mit $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ im NMR-Maßstab umgesetzt. Eine Lösung von $\mathbf{L9-CH_3}$ in C_6D_6 wurde langsam zu einer Lösung von $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ in C_6D_6 getropft. Die Reaktionslösung wurde nach ca. 2 h NMR-spektroskopisch untersucht. Die große Änderung der chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 2.1 \text{ ppm}$ (C_6D_6) für $\mathbf{L9-CH_3}$ nach $\delta_{\text{P}} = 18.4 \text{ ppm}$ (C_6D_6) für eine neue Spezies im ^{31}P -NMR-Spektrum und die starke Verbreiterung des Signals sprechen eindeutig für die selektive Bildung einer Spezies mit einem paramagnetischen Kern. Dennoch lassen sich die Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht der gewünschten Verbindung $[\mathbf{L9-CH_2Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ zuordnen. Durch die Integralverhältnisse lässt sich feststellen, dass zwei Äquivalente TMS bei der Reaktion entstanden sind und somit eine zweifache Deprotonierung von $\mathbf{L9-CH_3}$ stattgefunden haben muss (Abbildung 68).

Cyclopentadienyliden-phosphorane $CpPC$

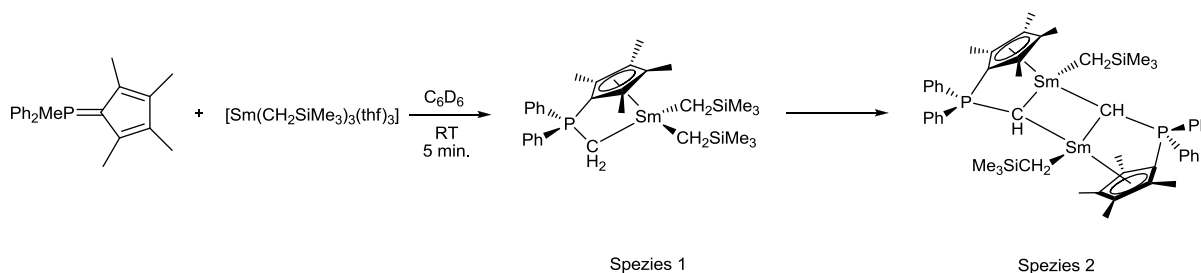


Abbildung 68: Darstellung von $[L9-CHSm(CH_2SiMe_3)]$ über die Zwischenstufe $[L9-CH_2Sm(CH_2SiMe_3)_2]$.

Um dieses Ergebnis zu untermauern, wurde die Reaktion wiederholt und das Reaktionsgemisch direkt nach der Zugabe NMR-spektroskopisch untersucht. In der Tat lassen sich nach 10 min. Reaktionszeit zwei breite Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum mit $\delta_P = 25.6$ ppm (38%) für $[L9-CH_2Sm(CH_2SiMe_3)_2]$ und $\delta_P = 18.4$ ppm (62%) für $[L9-CHSm(CH_2SiMe_3)]$ detektieren. Die 1H -NMR-Spektren der Reaktion von $L9-CH_3$ mit $[Sm(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ nach 10 min. und nach 2 h sind in Abbildung 69 abgebildet.

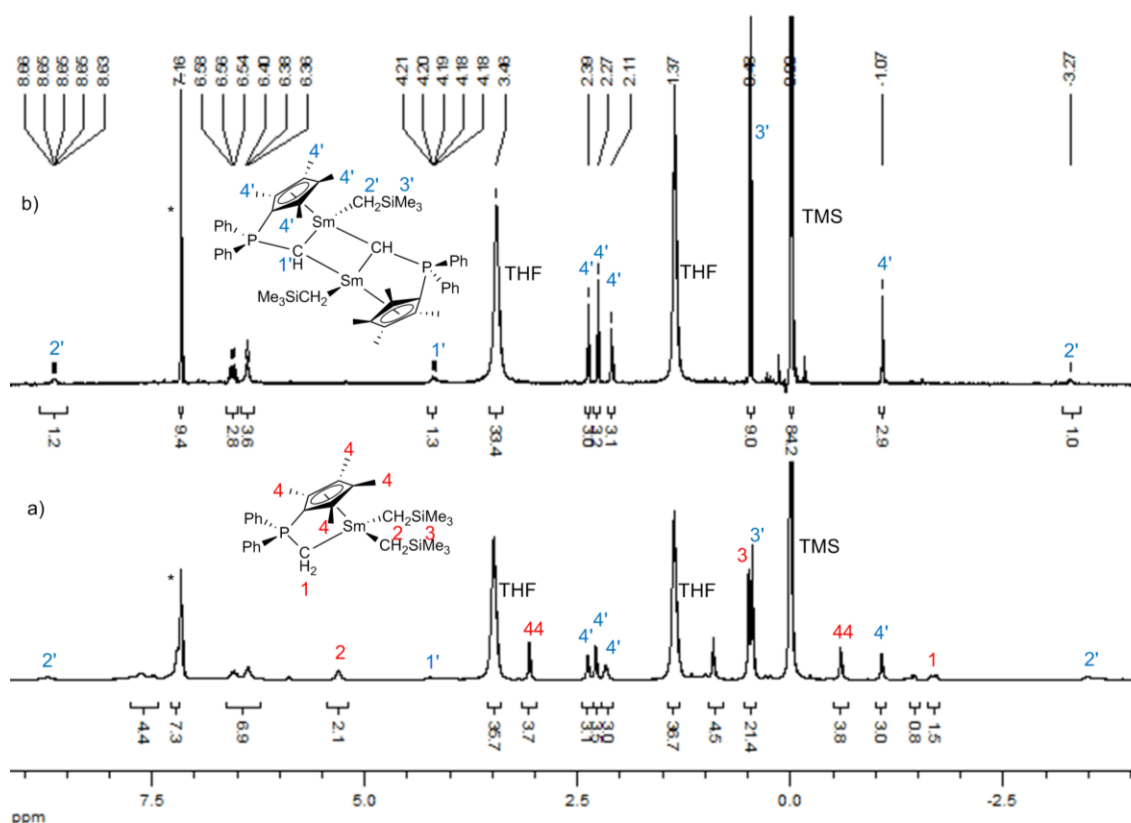


Abbildung 69: 1H -NMR-Spektren der Reaktion von $L9-CH_3$ mit $[Sm(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ a) nach 10 min. und b) nach 2 h (C_6D_6 , 400.1 MHz); *Restprotonensignal von Benzol.

Im 1H -NMR-Spektrum lässt sich erkennen, dass bei RT nach 10 min. beide Verbindungen nebeneinander vorliegen. Nach 2 h Reaktionszeit bei RT bildet sich selektiv die Verbindung $[L9-CHSm(CH_2SiMe_3)]$, in der der Ligand $L9-CH_3$ zweifach deprotoniert wurde. Formal lässt sich die Verbindung mit einem $(L9-CH)^{2-}$ -Liganden als Alkyliden bezeichnen. Diese Verbindungen werden in folgenden Abbildungen immer als Dimer formuliert, da eine Absättigung dieser Koordinationsphäre nur durch eine zusätzliche Koordination eines THF-

Moleküls oder durch Dimerbildung gewährleistet ist. Genauere Untersuchungen zur Struktur dieser neuen *CpPC*-Alkyliden-Verbindungen findet man in Kapitel 4.4.2 über die entsprechende Verbindung des Yttriums.

In der NMR-spektroskopischen Charakterisierung lassen sich jedoch an dieser Stelle noch einige Besonderheiten beider Verbindungen diskutieren. Der Signalbereich reicht von -3.28 ppm bis 8.64 ppm. Durch 2D-NMR-Spektroskopie können alle Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Aufgrund des paramagnetischen Samarium-Kerns lassen sich die ungewöhnlichen Verschiebungswerte allerdings nicht durch elektronische Aspekte erklären. Einen entscheidenden Einfluss nimmt das paramagnetische Zentrum auf die Protonen in nächster Nähe zum Metallzentrum. Eine interessante chemische Verschiebung für die Methylen-Einheit des CH_2SiMe_3 -Liganden lässt sich bereits für das Edukt $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ mit $\delta_{\text{H}} = 6.10$ ppm beobachten.^[149d] In einem Samarium-Komplex des RAMIREZ-Ylids $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ von THOMAS liegt die Verschiebung der Methylen-Gruppe mit $\delta_{\text{H}} = 6.05$ ppm ebenfalls in diesem Bereich.^[100] Ähnlich dazu ist das Signal **2** für diese Einheit im *CpPC*-Komplex $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ bei $\delta_{\text{H}} = 5.31$ ppm zu sehen. In $[\text{L9-CHSm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ hingegen, spalten die diastereotopen Protonen der CH_2SiMe_3 -Gruppe zu zwei breiten Signalen **2'** mit ungewöhnlichen Verschiebungswerten im Tief- und im Hochfeld bei $\delta_{\text{H}} = 8.64$ ppm und $\delta_{\text{H}} = -3.28$ ppm auf.

Ein ähnliches Muster in der chemischen Verschiebung zeigt sich für die Methylgruppen am C_5Me_4 -Ring. Die beiden Signale für die Methylprotonen **4** erscheinen für $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ einmal hochfeld- und einmal tieffeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 3.07$ und -0.59 ppm). Ähnliche Beobachtungen wurden bei den Verbindungen $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (5.05 und -4.07 ppm)^[97] und $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]$ ($\delta_{\text{H}} = 0.82$ und -5.70 ppm)^[152] gemacht. In der Alkyliden-Verbindung $[\text{L9-CHSm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ hingegen kommt es zur Symmetrierniedrigung, sodass vier Signale für die Methyl-Gruppen **4'** bei 2.38 ppm, 2.26 ppm, 2.10 ppm und -1.08 ppm erscheinen. Die Spiegelebene im Komplex ist nicht mehr vorhanden, jedoch ist der neue Komplex zentrosymmetrisch. Die Signale für die Trimethylsilylgruppe **3** bei $\delta_{\text{H}} = 0.47$ ppm in $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und für **3'** bei $\delta_{\text{H}} = 0.46$ ppm in $[\text{L9-CHSm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ sind nahezu identisch verschoben und unterliegen keinem gravierenden Einfluss des paramagnetischen Zentrums.

Da sich die Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ nur neben $[\text{L9-CHSm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ NMR-spektroskopisch charakterisieren ließ, sollte durch VT-NMR-Messungen in d^8 -Toluol bei tiefen Temperaturen die Bildung von $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ beobachtet werden. Die Temperatur wurde in 10°C -Schritten alle 5-10 Minuten erhöht. Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum in Abhängigkeit der Temperatur wurde graphisch aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 70 abgebildet. Zunächst lässt sich feststellen, dass die Werte für die chemische Verschiebung einer Verbindung, z. B. für $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$, in Abhängigkeit der Temperatur über einen sehr breiten Bereich variieren (von 7.1 ppm bis 27.6 ppm). ^1H -NMR-spektroskopisch lassen sich die einzelnen Spezies identifizieren. Zwischen -60°C und -30°C liegt neben der Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ zunächst noch ein LEWIS-Säure-Base-Addukt $[\text{L9-CH}_3\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ vor. Bei -60°C sind bereits nach 10 min. 62% von $[\text{L9-CH}_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ entstanden. Über -30°C und unter 20°C

erhält man selektiv die *CpPC*-Alkyl-Verbindung **[L9-CH₂Sm(CH₂SiMe₃)₂]**. Ab 20°C bilden sich 38% der Alkyliden-Verbindung **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]**. Bei 30°C sind es bereits 50% und bei 40°C lassen sich lediglich die Signale für **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]** detektieren. Die Reaktionslösung wurde weiter im NMR-Gerät aufgeheizt. Bei 70°C konnte die Bildung mehrerer Nebenprodukte verfolgt werden. Die Verbindung **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]** zeigt hiermit eine kurzzeitige thermische Stabilität, die für Alkyl- bzw. sogar Alkyliden-Verbindungen der Seltenerdmetalle recht ungewöhnlich ist.

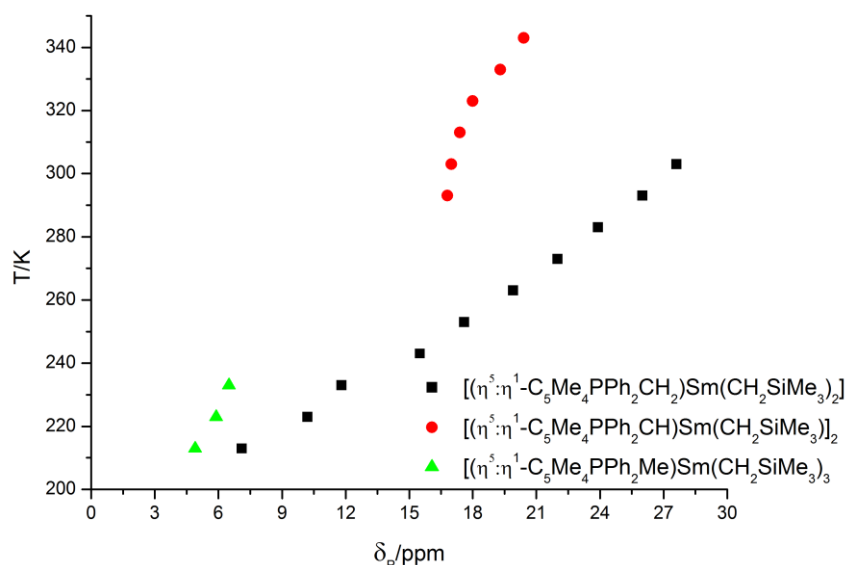


Abbildung 70: Chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum in Abhängigkeit der Temperatur (d⁸-Toluol, 161.9 MHz).

Neben der Reaktionskontrolle lässt sich für jede einzelne Verbindung eine extrem ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum wahrnehmen. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Temperatur zeigt für alle Verbindungen in einem weiten Temperaturbereich einen nahezu linearen Verlauf. So zeigen z. B. **[L9-CH₂Sm(CH₂SiMe₃)₂]** und **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]** die gleiche chemische Verschiebung bei verschiedenen Temperaturen: beispielhaft zeigt **[L9-CH₂Sm(CH₂SiMe₃)₂]** ein Signal bei $\delta_P(253\text{ K}) = 17.6\text{ ppm}$ und **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]** bei $\delta_P(293\text{ K}) = 16.8\text{ ppm}$.

4.4.2 *CpPC*-Komplexe des Yttriums

Eine Umsetzung von **L9-CH₃** mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ sollte viel langsamer zur Bildung der Alkyliden-Verbindung führen, da $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ weniger reaktiv ist im Vergleich zu $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$. Mit der Abnahme des Seltenerdmetall-Ionenradius nimmt der kovalente Anteil der Seltenerdmetall-Kohlenstoff-Bindung zu und damit deren Reaktivität ab. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der ionische Anteil und die Basizität der SE-C-Bindungen der großen Seltenerdmetalle mit hohem Ionenpotential zunehmen.

L9-CH₃ wurde mit $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ in C_6D_6 in einer Reaktion analog zu $[Sm(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ umgesetzt (Abbildung 71). Die Reaktionslösung wurde direkt nach 10 min. per NMR-Spektroskopie untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ließ sich ein Hauptsignal mit einem Integralanteil von 90% bei $\delta_P = 13.8$ ppm für die Verbindung **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]** und ein Signal bei $\delta_P = 8.40$ ppm (10%) für die Verbindung **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** feststellen, während sich bei der Reaktion der entsprechenden Sm-Verbindung unter gleichen Bedingungen bereits 62% von **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]** gebildet hatten.

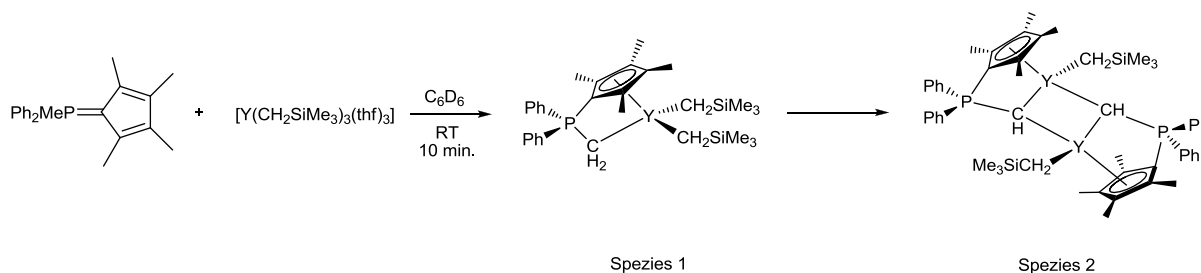


Abbildung 71: Darstellung von [L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂] und [L9-CHY(CH₂SiMe₃)].

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Signal von **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]** das erwartete typische Aufspaltungsmuster zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 6.9 Hz für eine $^2J_{PY}$ -Kopplung. Das Signal für die Verbindung **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** erscheint überraschenderweise als Pseudotriplett. Das Aufspaltungsmuster ergibt sich durch Überlagerung zweier Dubletts bedingt durch zwei $^2J_{PY}$ -Kopplungen von jeweils 6.5 Hz eines P-Atoms zu zwei magnetisch unterschiedlichen Y-Kernen. Dies ist ein Beweis für das Vorhandensein des Dimers auch in Lösung (vgl. Abbildung 75).

Dies könnte ein Indiz für eine zusätzliche Kopplung (dd) des P-Kerns zu einem benachbarten Yttrium-Kern durch eine bereits zuvor postulierte Dimerbildung sein. Im 1H -NMR-Spektrum sind die Signale von Spezies 2 aufgrund der geringen Intensität vollständig von denen der Spezies 1 überlagert. Für Spezies 1 lässt sich eindeutig das Signal bei $\delta_H = 0.37$ ppm in Form eines Dubletts vom Dublett mit $^2J_{HY} = 1.2$ Hz und $^2J_{HP} = 8.5$ Hz für die Methylen-Brücke zwischen P-Atom und Y-Atom zuordnen. Das dazugehörige Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich bei $\delta_C = 4.8$ ppm als Multiplett. Das Signal für die Methylen-Protonen der CH_2SiMe_3 -Gruppen bei $\delta_H = -0.62$ ppm zeigt eine typische $^2J_{HY}$ -Kopplung von 2.8 Hz. Zu erwarten wäre zudem eine zusätzliche geminale Kopplung, da die CH_2 -Protonen der Methylen-Gruppe diastereotop sind. Zahlreiche Beispiele für *Constrained-Geometry*-Komplexe des Yttriums in der Literatur belegen dies.^[97,98,123,153] Da der sterische Anspruch um das Yttrium-Zentralatom in **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]** jedoch sehr gering ist, deutet dies darauf hin, dass beide Alkyl-Gruppen einem schnellen dynamischen Austausch der Koordinationsstellen unterliegen. Da die diastereotropen Protonen über diesen Prozess auf der NMR-Zeitskala ineinander übergehen, sind sie in diesem Fall isochron und zeigen keine geminale Kopplung. In den entsprechenden Verbindungen des kleineren Seltenerdmetalls Scandium lassen sich zwei getrennte Signale in magnetisch unterschiedlichen Bereichen beobachten (Kapitel 4.4.3). Die Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung für die

Protonen der CH_2SiMe_3 -Gruppe und der Größe des Zentralatoms lässt sich ebenfalls für die verwandten Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{SE} = \text{Y}, \text{Sc}$) beobachten.^[100]

Zudem konnte in diesem Fall eine klare Aufspaltung zu einem Dublett für das Signal der Methylen-C-Atome der CH_2SiMe_3 -Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{C}} = 33.9$ ppm mit einer $^1J_{\text{CY}}$ -Kopplung von 40.7 Hz beobachtet werden. Das phosphorgebundene C-Atom des Cp-Ringes erscheint erwartungsgemäß tieffeldverschoben bei $\delta_{\text{C}} = 85.0$ ppm (**L9-CH₃**: $\delta_{\text{C}} = 68.4$ ppm), wobei die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung nicht aufgelöst ist. Die übrigen Werte der chemischen Verschiebung der Substituenten sowohl am Cp-Ring als auch am P-Atom haben sich im Vergleich zu denen von **L9-CH₃** nicht signifikant geändert.

Da [**L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂**] NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte, sollte diese Verbindung im größeren Maßstab in einer Eintopfsynthese aus **L9-CH₃**, $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ und drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Toluol dargestellt werden (Abbildung 72). Während bei einer Reaktionskontrolle per ^{31}P -NMR-Spektroskopie nach 10 min. noch 86% der Spezies 1 (9% Spezies 2; 5% **L9-CH₃**) detektiert werden konnten, wurde nach der Aufarbeitung nach 1 h im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Mischung aus Spezies 1, Spezies 2 und **L9-CH₃** mit nahezu identischen Integralverhältnissen festgestellt. Das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum konnte nicht interpretiert werden.

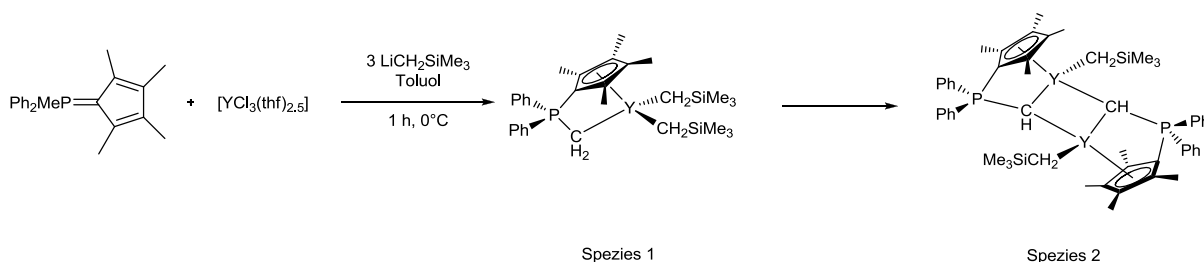
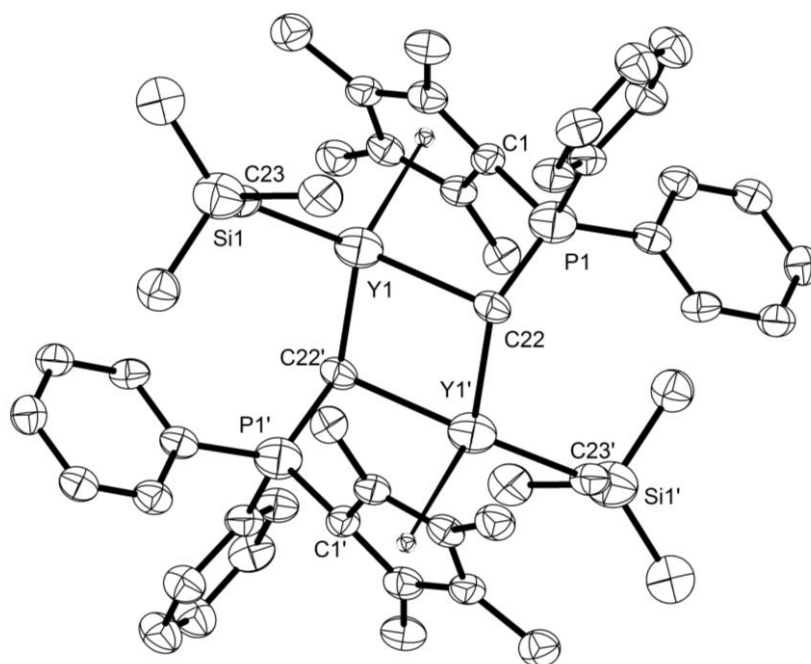


Abbildung 72: Versuch zur Darstellung von [**L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂**].

Der farblose Feststoff, der aus der Mischung aller drei genannten Verbindungen bestand, wurde in Pentan aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat konnten bei -30°C farblose Kristalle erhalten werden. Bei der kristallisierten Verbindung handelt es sich um Spezies 2, die als alkylidenartiger Komplex [**L9-CHY(CH₂SiMe₃)**] identifiziert werden konnte. Dieses Exemplar ist das erste Beispiel eines Metall-Komplexes, der ein Cyclopentadienyliden-phosphoran als dianionischen Liganden enthält. Die Molekülstruktur von [**L9-CHY(CH₂SiMe₃)**] ist in Abbildung 73 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 aufgelistet.

[**L9-CHY(CH₂SiMe₃)**] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zwei Moleküleinheiten bilden ein Dimer, wobei die phosphorgebundene Methin-Gruppe als Brückenligand zwischen zwei Yttrium-Zentren fungiert. Die Bindungslängen in beiden Molekülhälften sind aufgrund der kristallographisch bedingten Zentrosymmetrie identisch.

Abbildung 73: Molekülstruktur von $[L9-CHY(CH_2SiMe_3)]_2$.

Das Koordinationspolyeder um das Yttrium-Atom lässt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Die Winkel des verzerrten Tetraeders liegen im Bereich zwischen 93.8° - $128.2(2)^\circ$. Die vier Substituenten sind der chelatartige *CpPC*-Ligand mit zwei Positionen, die Reaktivfunktion $(CH_2SiMe_3)^-$ und die Methin-Brücke der zweiten $[L9-CHY(CH_2SiMe_3)]$ -Einheit. Durch diese strukturelle Anordnung kommt es zur Ausbildung eines Dimetallacyclobutan-Vierringes zwischen den Atomen Y1, Y1', C22 und C22' mit nahezu rechten Winkeln: $Y1-C22-Y1' = 90.7(2)^\circ$ und $C22-Y1-C22' = 89.3(2)^\circ$.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in $^\circ$ von $[L9-CHY(CH_2SiMe_3)]_2$.

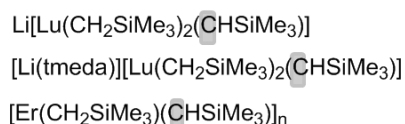
Bindungslänge / Å		Winkel / $^\circ$	
Y1-C22	2.461(6)	$Cp_{Zentroid}-Y1-C22$	93.8
Y1-C22'	2.467(7)	Y1-C22-Y1'	90.7(2)
Y1- $Cp_{Zentroid}$	2.362	C22-Y1-C22'	89.3(2)
P1-C22	1.696(6)	C23-Y1-C22'	117.2(2)
P1-C1	1.788(6)	$Cp_{Zentroid}-Y1-C23$	113.2
Y1-C23	2.393(9)	C23-Y1-C22	128.2(2)

Die Bindungslänge Y1-C22 liegt mit $2.461(6)$ Å zwischen den Werten für literaturbekannte „Alkyliden“-Komplexe der Seltenerdmetalle. Die Verbindung $[(Me_3SiCH_2)YC(Ph_2P=NSiMe_3)_2(thf)]$ von LIDDLE zeigt eine geringfügig kürzere Y-C-Bindung von $d(Y-C) = 2.406(3)$ Å^[154] und die Cluster-Verbindung von ANWANDER weist eine Y-C-Bindung von $2.62(2)$ Å^[155] auf (Abbildung 74). An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass prinzipiell wenige Artikel über Seltenerdmetall-Alkyliden-Komplexe veröffentlicht wurden. In einem Übersichtsartikel von GIESBRECHT und GORDON^[156] von 2004 werden erste Arbeiten auf dem Gebiet von SCHUMANN^[157] und die erste Kristallstruktur eines Alkyliden-Komplexes von CAVELL^[158] vorgestellt (Abbildung 74).

Erst 2005 folgten Arbeiten von LE FLOCH mit einem ähnlichen *Pincer*-Ligandensystem, in dem zwei zusätzliche Schwefel-Atome am Seltenerdmetall-Atom koordinieren.^[159] LIDDLE und Mitarbeiter erweiterten die Seltenerdmetall-Reihe des $\{C(Ph_2P=NSiMe_3)_2\}^-$ -Liganden,^[154,160] und in der Arbeitsgruppe von SUNDERMEYER werden seit 2010 Untersuchungen zu Komplexverbindungen auf Basis von Carbodiphosphanen unternommen.^[56,161]

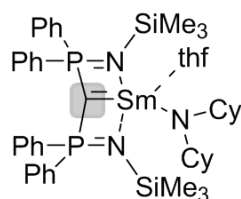
Streng genommen handelt es sich bei den Y-C-Bindungen der in der Literatur als Alkyliden-Verbindungen der Seltenerdmetalle bezeichneten Komplexe und **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** nicht um klassische Doppelbindungen, weil aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus und räumlichen Orbitalausdehnung eine effiziente Überlappung des HOMOs des Liganden und des LUMOs des Metalls zu keinem stark bindenden MO von π -Symmetrie führt.^[156] SE-Alkyliden-Verbindungen definieren sich lediglich über eine Y-C-Bindung, in der ein dianionisches Kohlenstoff-Atom des Liganden terminal oder verbrückend mit einem oder mehr SE-Atomen wechselwirkt.

Schumann 1979:



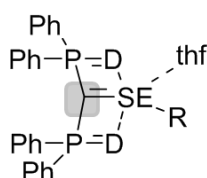
IR, Smp, CHN

Cavell 2000:



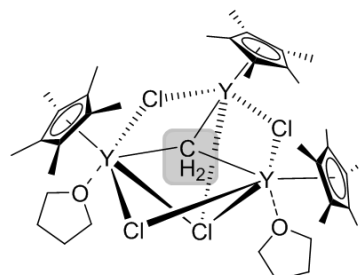
NMR, CHN, X-Ray

Le Floch 2005: D = S Liddle 2008: D = NR



NMR, CHN, X-Ray

Anwander 2006:



NMR, CHN, X-Ray

Abbildung 74: Literaturbekannte „Alkyliden“-Komplexe der Seltenerdmetalle.

Auffällig ist in diesem Zusammenhang die kurze Y-C-Bindung in **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** des Yttrium-Zentralatoms zum (CH₂SiMe₃)⁻-Liganden. Während die Y-C-Bindungen in analogen Verbindungen wie $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2SiMe_2NPh)Y(CH_2SiMe_3)(thf)_2]$ und $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2SiMe_2NCMe_3)Y(CH_2SiMe_3)(thf)]$ Werte von 2.451(6) Å^[162] und 2.425(2) Å^[123] aufweisen, ist die Bindungslänge d(Y1-C23) hingegen mit 2.393(9) Å relativ stark verkürzt. Diese Bindungslänge weist damit einen Wert auf, der geringer als alle Werte ist, die für Y-C-Bindungen in den sogenannten „Yttrium-Alkyliden-Komplexen“ gefunden wurden. In dem artverwandten Komplex $[(Me_3SiCH_2)YC(Ph_2P=NSiMe_3)_2(thf)]$, in dem wie in **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** eine Alkyliden- und eine Alkyl-Funktion nebeneinander vorliegen zeigt die Y-C-Bindung der Alkyl-Funktion einen geringfügig höheren Wert von 2.408(3) Å.^[154]

Trotz der Dimerbildung werden von dem Komplex **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** alle Kriterien für einen *Constrained-Geometry*-Komplex erfüllt. Der *CpPC*-Ligand koordiniert mit einem $\eta^5:\eta^1$ -Modus an das Yttrium-Atom. Der Winkel Cp_{Zentroid}-Y1-C22 liegt mit 93.8° im gleichen Bereich wie der Winkel Cp_{Zentroid}-Y-C_{Methylen} mit 90.7° für den ersten *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplex des Yttriums **[L8-CH₂Y(hmds)₂]** (Kapitel 4.2.1). Die nahezu identischen C-C-Bindungslängen im Cp-Ring von **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** repräsentieren den aromatischen Charakter und die lange P1-C1-Bindung (1.788(6) Å) bestätigt zudem die zwitterionische Bindung. In **[L8-CH₂Y(hmds)₂]** ist die P-C_{Cp}-Bindungslänge mit 1.782(2) Å sogar geringfügig kürzer.

Nachdem die Struktur von **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** im Festkörper aufgeklärt werden konnte, sollte die Struktur in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht werden. Da die Verbindung jedoch bisher in Lösung immer in einer Mischung mit **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]** vorlag, sollte die Reaktion über langsame Erhöhung der Temperatur auf die Seite des Produktes **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** verschoben werden. Von der Reaktionslösung von **L9-CH₃** und **[Y(CH₂SiMe₃)_{2.5}(thf)₃]** in C₆D₆ wurden VT-NMR-Spektren in 5°C-Schritten aufgenommen (Abbildung 75). Bei 300 K zeigt sich, dass sich zunächst langsam **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** (10%) neben **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]** (90%) bildet. **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]** reagiert bei Erhöhung der Temperatur zu **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]**. Während bei 320 K noch beide Verbindungen im gleichen Verhältnis vorliegen, kommt es schon bei 325 K zur Zersetzung unter Anderem zu **L9-CH₃**. Für eine Alkyl- bzw. Alkyliden-Verbindung eines Seltenerdmetalls ist eine thermische Instabilität allerdings auch nicht verwunderlich.^[163]

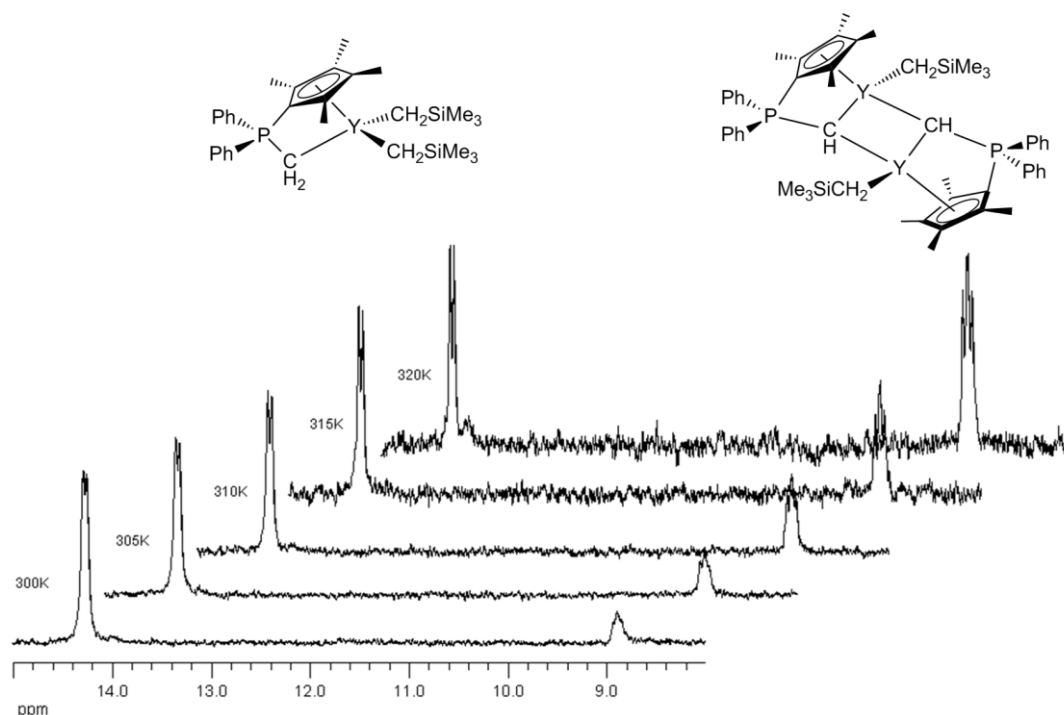


Abbildung 75: ³¹P-NMR-Spektren von **[(L9-CH₂)Y(CH₂SiMe₃)₂]** und **[(L9-CH)Y(CH₂SiMe₃)]** bei verschiedenen Temperaturen.

4.4.3 *CpPC*-Komplexe des Scandiums

Während sich bei der Umsetzung von **L9-CH₃** mit [Sm(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] bei RT nach 10 min. neben [**L9-CH₂Sm**(CH₂SiMe₃)₂] (38%) bereits [**L9-CHSm**(CH₂SiMe₃)] zu 62% gebildet hatte, wurden unter gleichen Bedingungen für die Umsetzung von **L9-CH₃** mit [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)_{2.5}] neben [**L9-CH₂Y**(CH₂SiMe₃)₂] (90%) nur 10% von [**L9-CHY**(CH₂SiMe₃)] per ³¹P-NMR-Spektroskopie detektiert. Die analoge Umsetzung von **L9-CH₃** mit einem Seltenerdenmetall-Alkyl eines kleinen Seltenerdmetalls wie Scandium sollte selektiv zur Dialkyl-Verbindung [**L9-CH₂Sc**(CH₂SiMe₃)₂] führen, die nur sehr langsam zu [**L9-CHSc**(CH₂SiMe₃)] reagiert. Im NMR-Maßstab konnten für die Liganden **L8-CH₃**, **L9-CH₃**, **L10-CH₃** und **L11-CH₃** die entsprechenden *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe des Scandiums des Typs [**LX-CH₂Sc**(CH₂SiMe₃)₂] (X = 8-11) dargestellt werden (Abbildung 76).

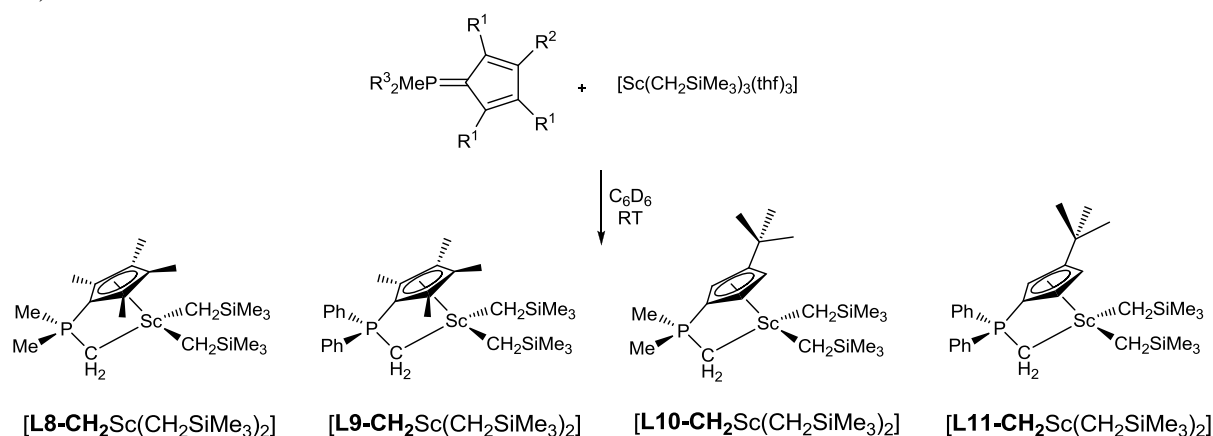


Abbildung 76: Darstellung von *CpPC*-Alkyl-Constrained-Geometry-Komplexen des Scandiums.

Die Verbindungen wurden ³¹P-NMR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Ausgewählte Resonanzen sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Relevante ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Resonanzen in ppm (C₆D₆) der neuen *CpPC*-Alkyl-Constrained-Geometry-Komplexe des Scandiums.

δ / ppm	[L8-CH₂Sc R ₂]	[L9-CH₂Sc R ₂]	[L10-CH₂Sc R ₂]	[L11-CH₂Sc R ₂]
¹H-NMR				
PCH ₂ Sc	0.43	0.51	0.43	0.43
² J _{HP} / Hz	m	8.12	m	m
ScCH ₂ Si	0.26, -0.07	0.09, -0.17	0.39, 0.37	0.34, 0.16
² J _{HH} / Hz	m	11.4	m	m
¹³C-NMR				
PCH ₂ Sc	4.3	7.1	4.5	6.3
¹ J _{CP} / Hz	m	33.1	m	35.6
P-C _{Cp}	79.2	85.4	92.3	90.6
¹ J _{CP} / Hz	113.3	103.7	101.0	108.0
³¹P-NMR				
	9.9	15.9	9.6	17.1

R = CH₂SiMe₃

Die Verschiebungsänderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von Ligand und Komplex liegen im Bereich von 10 ppm. Während die Komplexe $[\text{L8-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[\text{L10-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ der beiden am P-Atom methylsubstituierten Liganden eine chemische Verschiebung von 9.9 ppm und 9.6 ppm aufweisen, liegen die der beiden phenylsubstituierten Komplexe $[\text{L9-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[\text{L11-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ bei 15.9 ppm und 17.1 ppm.

Relevante chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sollen im Folgenden kurz diskutiert werden. Das eindeutigste NMR-spektroskopische Indiz für die Bildung eines *Constrained-Geometry*-Komplexes ist in allen vier Verbindungen das Signal für die Methylen-Brücke zwischen dem P-Atom und dem Scandium-Atom. Mit einem Integral von zwei lässt sich für alle Verbindungen im Bereich von 0.43 ppm bis 0.51 ppm ein verbreitertes Signal beobachten, dessen Kopplung nur im Falle von $[\text{L9-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 8.1 \text{ Hz}$ aufgelöst ist. Das dazugehörige Signal für das Methylen-C-Atom erscheint im Bereich von $\delta_{\text{C}} = 4.3 \text{ ppm}$ bis 7.1 ppm , wobei die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung für $[\text{L9-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit 33.1 Hz und für $[\text{L11-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit 35.6 Hz sogar deutlich aufgelöst ist. Im Vergleich dazu liegen die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungen für das phosphorgebundene C-Atom im Cp-Ring im Bereich von 101.0 Hz bis 113.3 Hz, da es sich um ein sp^2 -Kohlenstoffatom handelt. Die Signale dieses C-Atoms sind im Vergleich zu den entsprechenden Liganden tieffeldverschoben im Bereich von $\delta_{\text{C}} = 79.2 \text{ ppm}$ bis 92.3 ppm .

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{L9-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ wurde exemplarisch in Abbildung 77 abgebildet.

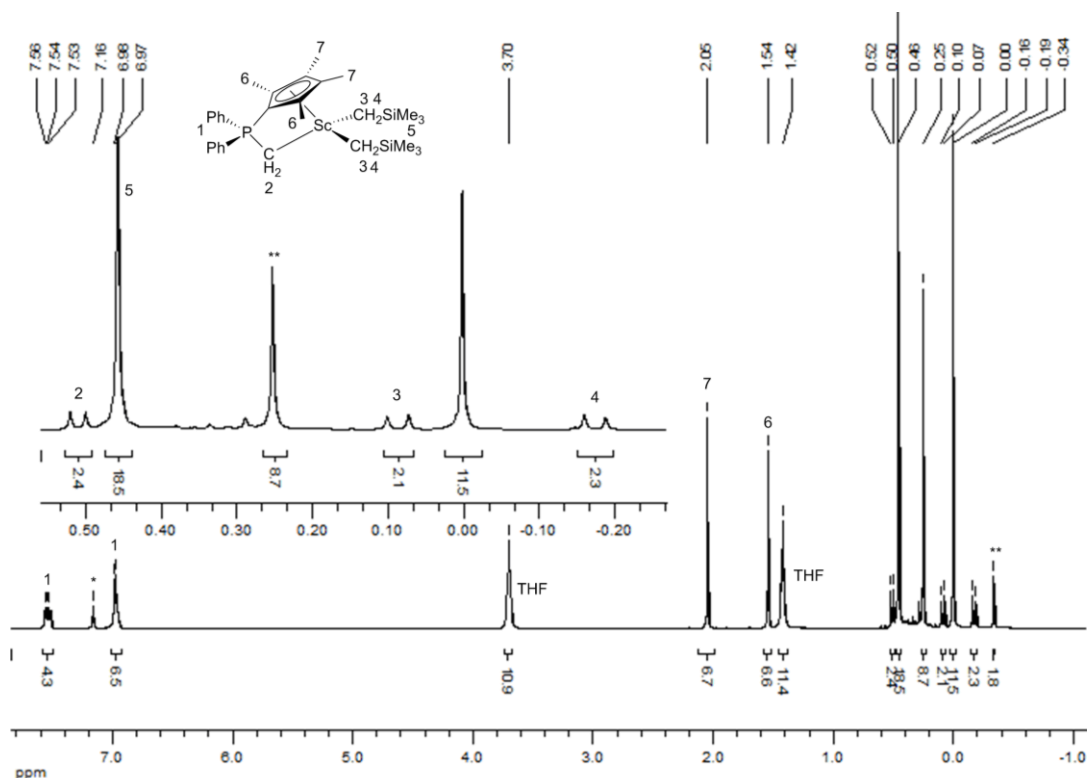


Abbildung 77: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{L9-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (C_6D_6 , 400.1 MHz) (*Restprotonensignal von Benzol; ** $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$).

Ein besonderes Merkmal ist, dass die beiden Signale bei $\delta_{\text{H}} = 0.09$ ppm und -0.17 ppm für die diastereotopen Protonen **3** und **4** der CH_2SiMe_3 -Gruppe jeweils zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 11.38$ Hz aufspalten. Für die Verbindungen [**L8-CH₂Sc**](CH_2SiMe_3)₂, [**L10-CH₂Sc**](CH_2SiMe_3)₂ und [**L11-CH₂Sc**](CH_2SiMe_3)₂ lassen sich ebenfalls zwei Signale im Bereich von $\delta_{\text{H}} = -0.17$ ppm bis 0.39 ppm beobachten.

Zur Darstellung von [**L9-CHSc**](CH_2SiMe_3) wurde die Reaktionslösung nach einem Tag erneut vermessen. Die Bildung von Nebenprodukten (nach einem Tag in C_6D_6) verläuft jedoch schneller als die Reaktion von [**L9-CH₂Sc**](CH_2SiMe_3)₂ zu [**L9-CHSc**](CH_2SiMe_3). Somit lassen sich keine Signale für eine zu den Samarium- und Yttrium-Verbindungen verwandte Verbindung [**L9-CHSc**](CH_2SiMe_3) detektieren.

4.5 Darstellung kationischer Spezies

Prinzipiell lassen sich kationische Spezies durch Alkylabstraktion mittels Boranen wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder Boraten wie $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ aus Alkylkomplexen darstellen.^[164] Ein hervorragender Übersichtsartikel über die Darstellung kationischer Spezies der Seltenerdmetalle und deren Anwendung in der Olefinpolymerisation wurde 2006 von HOU verfasst.^[165]

In dieser Arbeit sollten durch Verwendung der schwachen BRØNSTEDT-Säure $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eine Alkyl-Reaktivfunktion eines *CpPC*-Dialkyl-Komplexes des Typs $[(\text{C}_5\text{R}^1_3\text{R}^2\text{PR}^3_2\text{CH}_2)\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ protoniert und damit aus dem Komplex entfernt werden. Das Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ sollte daraufhin als schwach koordinierendes Anion wirken. Diese Methode wurde gewählt, da Versuche mit den analogen *CpPN*-Systemen der Seltenerdmetalle erfolgreich die ersten kationischen Spezies des *CpPN*-Typs lieferten.^[166,167]

Im ersten Versuch wurde im NMR-Maßstab das Ammoniumsalz $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, gelöst in d^8 -thf, langsam zu einer Lösung von [**L9-CH₂Y**](CH_2SiMe_3)₂ in C_6D_6 gegeben. Aus der Reaktionslösung schied sich ein braunes Öl ab und NMR-spektroskopische Messungen zeigten ein Gemisch verschiedener Produkte im löslichen Anteil.

Im zweiten Versuch wurde $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ anstelle von C_6D_6 als Lösungsmittel eingesetzt, da es ein gutes Lösungsmedium für polare Verbindungen darstellt, gegenüber Alkyl-Komplexen inert ist und nur über ein geringes Koordinationsvermögen verfügt. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 78 abgebildet.

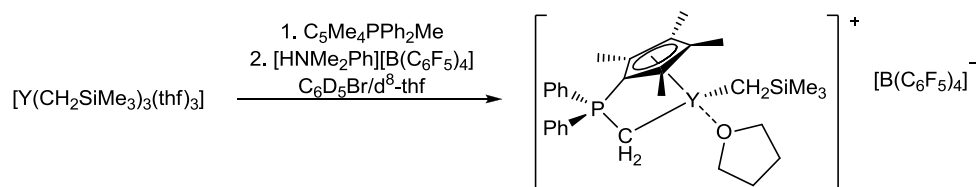


Abbildung 78: Darstellung von [**L9-CH₂Y**](CH_2SiMe_3)(thf)[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$].

Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt eine Hauptspezies bei $\delta_{\text{P}} = 14.7$ ppm (80%, Spezies 1) und zwei Nebenprodukte bei $\delta_{\text{P}} = 14.3$ ppm (15%, Spezies 2) und 7.7 ppm (5%, Spezies 3). Die beiden Spezies 1 und 2 zeigen jeweils eine $^2J_{\text{PY}}$ -Kopplung ($^2J_{\text{PY}} = 7.5$ Hz und

6.7 Hz) und erscheinen im Bereich des Eduktes ($\delta_P = 13.8$ ppm, $^2J_{PY} = 6.9$ Hz in C_6D_6 für **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]**).

Im 1H -NMR-Spektrum konnten schließlich die Hauptsignale dem gewünschten Produkt **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)][B(C₆F₅)₄]** zugeordnet werden. Da die Koordinationsphäre des Yttrium-Zentralatoms in **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)][B(C₆F₅)₄]** nicht abgesättigt ist, wird die Verbindung wahrscheinlich durch die zusätzliche Koordination von THF oder NMe₂Ph, welches bei der Reaktion entsteht, stabilisiert.^[165,168] Für den hier vorgestellten Fall lassen sich Signale für THF und NMe₂Ph detektieren, dennoch lässt sich keine signifikante Verschiebungsänderung wahrnehmen, die eindeutig für eine Koordination sprechen würde.

Die Signale für die Methyl-Gruppen am Cp-Ring sind leicht hochfeldverschoben bei $\delta_H = 1.92$ ppm und 1.52 ppm im Vergleich zum neutralen Komplex ($\delta_H = 2.00$ ppm und 1.64 ppm). Das Signal der beiden Protonen der Methylen-Gruppe lässt sich leider nicht identifizieren, da im erwarteten Bereich zudem Signale der Nebenprodukte erscheinen. Für die diastereotopen Methylen-Protonen der verbliebenen CH₂SiMe₃-Gruppe erscheinen zwei Dubletts vom Dublett bei $\delta_H = -0.64$ ppm und -0.88 ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{HY} = 3.1$ Hz und 3.0 Hz und $^2J_{HH} = 3.2$ Hz und 3.2 Hz.

Das entsprechende Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum befindet sich bei $\delta_C = 39.3$ ppm mit einer typischen $^1J_{CY}$ -Kopplungskonstante von 42.2 Hz. Eine Besonderheit im ^{13}C -NMR-Spektrum sind Signale im aromatischen Bereich, die keine Kopplungen im HMQC- oder HMBC-Spektrum aufweisen. Hier handelt es sich um die Resonanzen von $[B(C_6F_5)_4]^-$, für die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum $^1J_{CF}$ -Kopplungskonstanten von 241.5 Hz bis 251.5 Hz ermitteln lassen.

In einem weiteren NMR-Versuch wurde **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** in C_6D_5Br vorgelegt und eine Lösung von $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ in d^8 -thf langsam hinzugegeben (Abbildung 79). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte Signale von zwei Spezies bei $\delta_P = 14.7$ ppm und 14.6 ppm mit etwa identischem Integralverhältnis, die im Bereich des Eduktes ($\delta_P = 15.9$ ppm in C_6D_6 für **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]**) erscheinen.

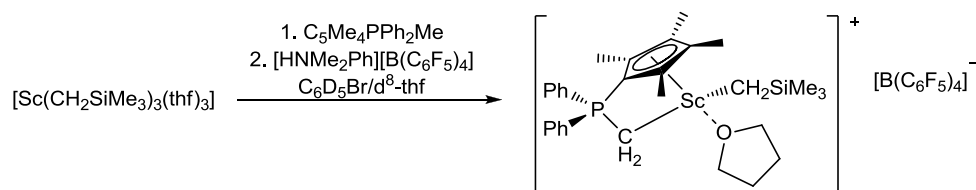


Abbildung 79: Darstellung von **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)(thf)][B(C₆F₅)₄]**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei $\delta_B = 16.7$ ppm für $[B(C_6F_5)_4]^-$ zu beobachten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum hingegen lassen sich drei Signale für die Fluoratome in *ortho*, *meta*- und *para*-Position bei $\delta_F = -131.8$ ppm, -162.0 ppm und -166.1 ppm erkennen.

Die Bildung von **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)][B(C₆F₅)₄]** lässt sich durch die Signale für die Methyl-Gruppen des Cp-Ringes belegen, die ähnlich wie bei dem korrespondierenden Yttrium-Komplex minimal hochfeldverschoben bei $\delta_H = 2.05$ ppm und 1.50 ppm im Vergleich zum neutralen Komplex ($\delta_H = 2.05$ ppm und 1.54 ppm) erscheinen. Die gleiche Tendenz lässt sich für das Signal der Methylen-Brücke zwischen P-Atom und Y-Atom beobachten ($\delta_H = 0.10$ ppm für **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)][B(C₆F₅)₄]** und 0.51 ppm für **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]**).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich für das entsprechende Signal des Methylen-C-Atoms das gleiche Bild: es wird eine leichte Tieffeldverschiebung von $\delta_{\text{C}} = 7.1$ ppm (Edukt) zu 3.5 ppm beobachtet.

Als zweite Spezies der Reaktionsmischung konnte der neutrale Komplex **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** identifiziert werden. Auffällig ist, dass beide Spezies äquimolar nebeneinander vorliegen, obwohl eine 1:1-Umsetzung von **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** mit **[HNMePh₂][B(C₆F₅)₄]** angestrebt wurde.

In einem weiteren Versuch zur Darstellung einer kationischen Scandium-Spezies sollte dieses Phänomen noch einmal mit dem anderen Komplex **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** und **[HNMePh₂][B(C₆F₅)₄]** unter identischen Bedingungen untersucht werden (Abbildung 80).

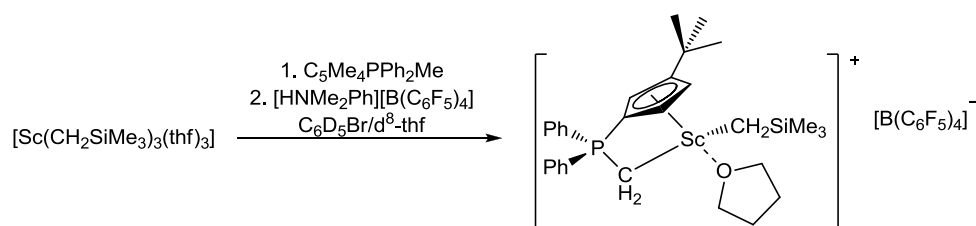


Abbildung 80: Darstellung von **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)(thf)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**.

Durch die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle konnte festgestellt werden, dass erneut zwei Spezies im nahezu äquimolaren Verhältnis im Bereich des Eduktes detektiert werden können ($\delta_{\text{P}} = 16.5$ ppm **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** und 16.4 ppm **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)]** **[B(C₆F₅)₄]**). **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** zeigt in C_6D_6 ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 17.1$ ppm. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist wie im vorangegangenen Beispiel ein breites Signal bei $\delta_{\text{B}} = 16.7$ ppm zu beobachten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum lassen sich wieder drei Signale für die Fluoratome in *ortho*, *meta*- und *para*-Position bei $\delta_{\text{F}} = -131.8$ ppm, -162.0 ppm und -165.9 ppm mit den entsprechenden Kopplungen zu benachbarten F-Atomen erkennen.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die chemischen Verschiebungen des aliphatischen Bereichs erneut hochfeldverschoben bei $\delta_{\text{H}} = 1.15$ ppm für den *tert*-Butyl-Rest ($\delta_{\text{H}} = 1.34$ ppm in **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)]**) und $\delta_{\text{H}} = -0.03$ ppm für die Trimethylsilyl-Gruppe ($\delta_{\text{H}} = 0.43$ ppm in **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)]**).

Die Signale für die Protonen der Methylen-Gruppen (PCH_2Sc und für $\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3$) sind überlagert von Signalen des TMS und der Trimethylsilyl-Gruppe und lassen sich somit nicht eindeutig zuordnen.

Anhand von 2D-NMR-Spektroskopie lässt sich das Signal der ylidischen Methylen-Brücke im ^{13}C -NMR-Spektrum in Form eines schwachen Multipletts bei $\delta_{\text{C}} = 3.5$ ppm zuordnen. Dieses erscheint ebenfalls leicht hochfeldverschoben im Vergleich zum neutralen Komplex bei $\delta_{\text{C}} = 6.3$ ppm. Zudem sind wieder die drei Dubletts bei $\delta_{\text{C}} = 148.5$ ppm, 138.3 ppm und 136.5 ppm mit $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten von 241.4 Hz bis 251.5 Hz für die C-Atome von **[B(C₆F₅)₄]⁻** zu beobachten.

4.6 *CpPC*-Benzyl-*Constrained-Geometry*-Komplexe des Yttriums

Neue *CpPC*-Benzyl-*Constrained-Geometry*-Komplexe sollten analog zu den Alkyl-Verbindungen in Kapitel 4.4 über Toluoleliminierung hergestellt werden. Im ersten Versuch wurde **L9-CH₃** mit $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_3]$ ^[169] in Benzol bei RT umgesetzt (Abbildung 81). Die ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt zwei Hauptprodukte bei $\delta_P = 17.3$ ppm (55%) und bei -9.2 ppm (45%). Alle flüchtigen Bestandteile wurde im Feinvakuum entfernt und die Mischung beider Komponenten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die carbanionische Donorfunktion des *CpPC*-Liganden der beiden Hauptprodukte zeigt zwei Signale bei $\delta_H = 0.3$ ppm und etwa -0.6 ppm mit einer Aufspaltung zum Dublett vom Dublett (¹*J*_{HP} = 6.8 Hz, ²*J*_{HY} = 1.5 Hz). Aufgrund der Mischung von zwei Hauptspezies und zusätzlichen Nebenprodukten ist eine Interpretation des ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich.

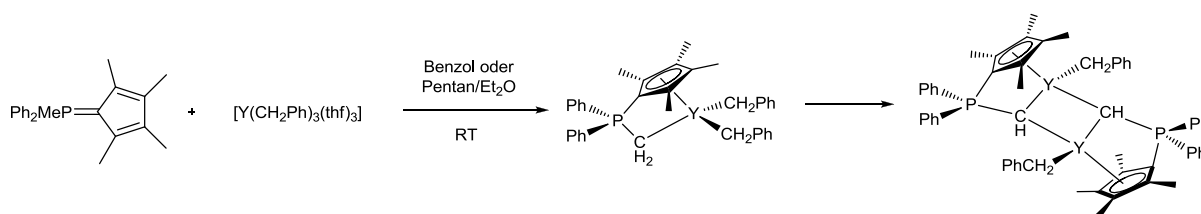


Abbildung 81: Versuch zur Darstellung von $[L9-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$.

Eine Reaktionsführung in einer Pentan/Et₂O-Mischung führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Es können per ³¹P-NMR-Spektroskopie zwei Hauptspezies detektiert werden: $\delta_P = 18.8$ ppm (50%) und -8.6 ppm (50%). In Anlehnung an die Versuche zur Darstellung der *CpPC*-Alkyl-Verbindungen (Kapitel 4.4) lässt sich auch hier annehmen, dass die gewünschte Verbindung $[L9-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$ nach 1-2 h in Lösung zu der alkylidenartigen Verbindung $[L9-CHY(CH_2Ph)]$ unter Eliminierung eines zweiten Äquivalents Toluol reagiert.

Um die Verbindung $[L9-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$ vor der Folgereaktion zumindest NMR-spektroskopisch vollständig zu charakterisieren, wurde im NMR-Maßstab **L9-CH₃** mit $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_3]$ in C₆D₆ umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde direkt nach 10 min. NMR-spektroskopisch untersucht. Sowohl im ¹H-NMR-Spektrum als auch im ¹³C-NMR-Spektrum wurden die Signale der gewünschten Verbindung $[L9-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$ zugeordnet. Die dazugehörige chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta_P = 15.5$ ppm zeigt eine ¹*J*_{PY}-Kopplung von 6.4 Hz. Auf diesem Wege konnten drei weitere neue *CpPC*-Benzyl-*Constrained-Geometry*-Komplexe des Yttriums dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden: $[L8-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$, $[L10-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$ und $[L11-CH_2Y(CH_2Ph)_2]$ (Abbildung 82).

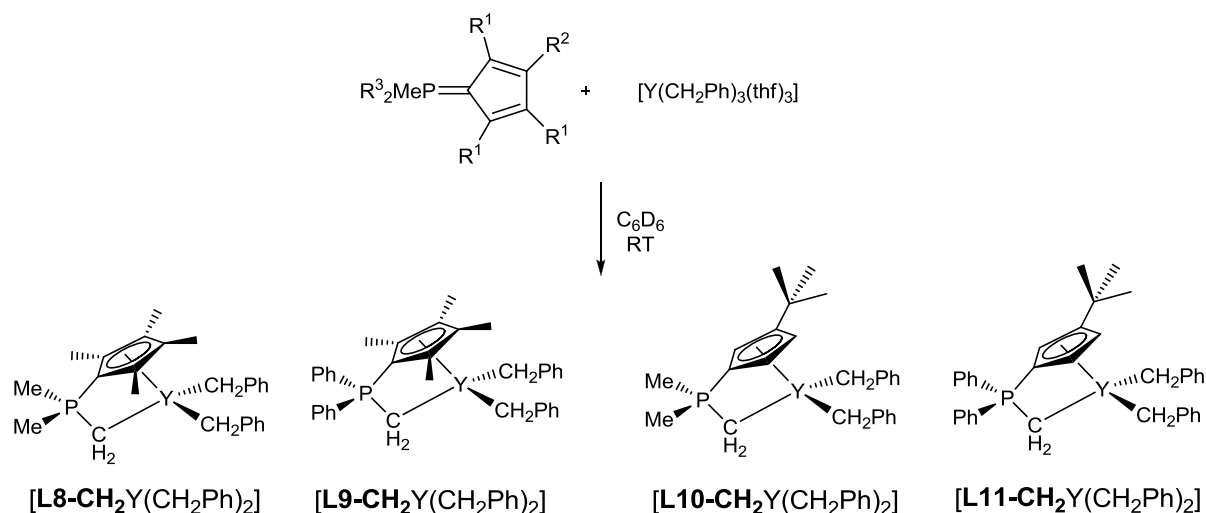


Abbildung 82: Darstellung von *CpPC*-Benzyl-Constrained-Geometry-Komplexe des Yttriums.

Ausgewählte NMR-Resonanzen der neuen *CpPC*-Benzyl-CG-Komplexe des Yttriums sind in Tabelle 24 aufgelistet. Im Folgenden sollen die wichtigsten Aspekte kurz diskutiert werden. Zunächst zeigt sich die gleiche Tendenz im ^{31}P -NMR-Spektrum für die chemischen Verschiebungen wie bei allen bisher dargestellten *CpPC*-Komplexen. Während die Komplexe mit den methylsubstituierten P-Brückenkopfaten Verschiebungen im einstelligen ppm-Bereich ($\delta_{\text{P}} = 9.4$ ppm und 9.8 ppm) aufweisen, zeigen die Komplexe mit phenylsubstituierten P-Atomen chemische Verschiebungen weiter tieffeldverschoben ($\delta_{\text{P}} = 15.5$ ppm und 18.7 ppm). Des Weiteren spalten alle Signale aufgrund der Kopplung des P-Kerns zum Y-Kern zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten im Bereich von $^2J_{\text{PY}} = 4.5$ bis 8.3 Hz auf.

Tabelle 24: Relevante ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Resonanzen in ppm (C_6D_6) der neuen *CpPC*-Benzyl-Constrained-Geometry-Komplexe des Yttriums.

δ / ppm	$[\text{L8-CH}_2\text{YR}_2]^*$	$[\text{L9-CH}_2\text{YR}_2]**$	$[\text{L10-CH}_2\text{YR}_2]**$	$[\text{L11-CH}_2\text{YR}_2]**$
^1H-NMR				
PCH_2Y	-1.38	-0.62	-1.82	-1.03
$^2J_{\text{HP}} / \text{Hz}$	6.47	6.76	m	m
$^2J_{\text{HY}} / \text{Hz}$	1.8	1.5	m	m
YCH_2Ph	1.83	1.88	1.45	1.81
$^2J_{\text{HY}} / \text{Hz}$	m	1.76	m	m
^{13}C-NMR				
PCH_2Y	2.0	-2.5	-	-
$^1J_{\text{CP}} / \text{Hz}$	m	36.6	-	-
$^1J_{\text{CY}} / \text{Hz}$	m	22.9	-	-
P-C_{Cp}	86.0	84.4	91.2	89.1
$^1J_{\text{CP}} / \text{Hz}$	m	105.7	m	m
^{31}P-NMR				
	9.8	15.5	9.4	18.7
$^2J_{\text{PY}} / \text{Hz}$	4.5	6.4	8.3	7.0

R = CH_2Ph * 500.1 MHz ** 400.1 MHz.

Das aussagekräftigste Signal im ^1H -NMR-Spektrum ist die Resonanz der ylidischen Methylen-Protonen, die in diesem Fall nicht nur durch die $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung aufspaltet, sondern zusätzlich eine Kopplung zum Y-Kern aufweist. Für die Verbindungen **[L8-CH₂Y(CH₂Ph)₂]**, **[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** und **[L10-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** lässt sich ein Signal im Bereich von $\delta_{\text{H}} = -1.82$ ppm bis 1.38 ppm detektieren. Während für **[L10-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** und **[L11-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** mangels Auflösung keine Kopplungskonstanten ermittelt werden können, zeigen **[L8-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** und **[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** scharf aufgelöste Dubletts von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HP}} = 6.5$ Hz bzw. 6.8 Hz und $^2J_{\text{HY}} = 1.8$ Hz bzw. 1.5 Hz. Die letzteren beiden Werte entsprechen typischen Werten für eine $^2J_{\text{HY}}$ -Kopplung, wie es auch der Fall für die $^2J_{\text{HY}}$ -Kopplungen der Methylen-Protonen der Benzyl-Einheit ($^2J_{\text{HY}} = 1.8$ Hz für **[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]**) ist. Die dazugehörigen chemischen Verschiebungen für die Benzyl-Einheit liegen im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1.45$ ppm bis 1.88 ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **[L8-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** ist exemplarisch in Abbildung 83 abgebildet.

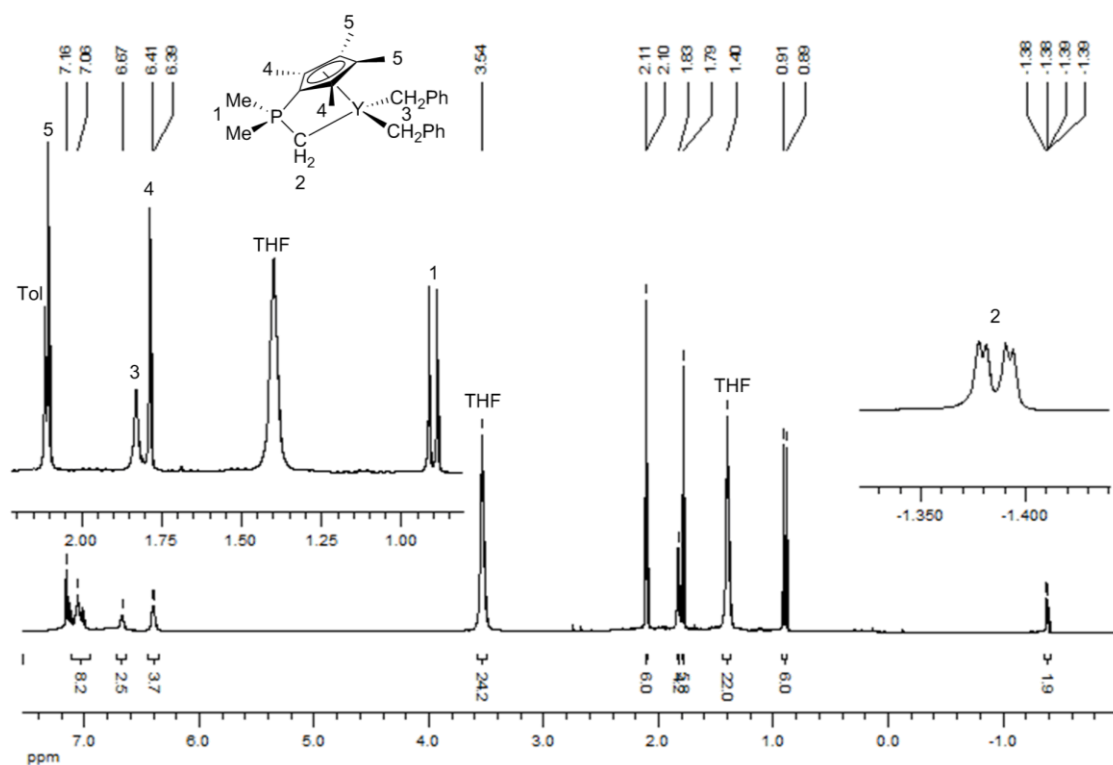


Abbildung 83: ^1H -NMR-Spektrum von **[L8-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** (C_6D_6 , 500.1 MHz).

Im ^{13}C -NMR-Spektren lässt sich leider nur für die Verbindungen **[L8-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** ($\delta_{\text{H}} = 2.0$ ppm) und **[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** ($\delta_{\text{H}} = -2.5$ ppm) ein Signal für das ylidische Methylen-Kohlenstoff-Atom detektieren. Eine gute Auflösung der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung lässt sich sehr schwer erreichen und gelang nur für **[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]**. Dort lassen sich eine typische $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 36.6 Hz und eine typische $^1J_{\text{CY}}$ -Kopplungskonstante von 22.9 Hz ermitteln. Während sich die Signale für das phosphorgebundene C-Atom im Cp-Ring im Bereich von 84.4 ppm bis 91.2 ppm bewegen, lassen sich die genauen $^1J_{\text{CY}}$ -

Kopplungskonstanten nicht für alle Verbindungen ermitteln. Für **[L9-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** beträgt die ¹J_{CY}-Kopplungskonstante wie erwartet mehr als 100 Hz (¹J_{CY} = 105.7 Hz).

Rückblickend lässt sich feststellen, dass sich die neu entwickelten Cyclopentadienyliden-phosphorane **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** via Amin-, Salz- und Alkaneliminierung zu *Constrained-Geometry*-Komplexen umsetzen lassen. Im speziellen Fall der Alkaneliminierung kann der Ligand in Abhängigkeit der Größe des Zentralatoms als monoanionischer oder auch dianionischer Ligand fungieren. Während große Seltenerdmetalle wie Sm nach 2 h quantitativ Alkyliden-Komplexe bilden, liefern kleine Seltenerdmetalle wie Scandium die Dialkylverbindungen. Die Umsetzung von **L9-CH₃** mit Trisalkylverbindungen mittlerer Seltenerdmetalle wie Yttrium führt zu einer Mischung beider Produkte. Toluoleliminierungsreaktionen der P-Ylide **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** mit [Y(CH₂Ph)₃(thf)₃] liefern *CpPC*-Benzyl-Komplexe des Typs **[LX-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** (X = 8-11), die in Lösung innerhalb von wenigen Stunden auf analogem Wege wie die Alkyl-Spezies des Yttriums zu den Alkyliden-Verbindungen **[LX-CHY(CH₂Ph)₂]** (X = 8-11) reagieren. Da die Klasse der *CpPC*-Komplexe noch nicht erschöpfend erschlossen ist, lässt dies noch viel Raum für zukünftige Entwicklungen.

5 Literatur

- [1] O.I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley-VCH, **1999**.
- [2] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, **1994**, 846-847.
- [3] D.G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339-1374.
- [4] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, *2*, 619-624.
- [5] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, *2*, 635-646.
- [6] H. Staudinger, B.H. Braunholz, *Helv. Chim. Acta.* **1921**, *4*, 897-900.
- [7] G. Wittig, M. Rieber, *Lieb. Ann. Chem.* **1949**, *562*, 177-186.
- [8] G. Wittig, G. Geissler, *Lieb. Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
- [9] H. Pommer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437-443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 423-429.
- [10] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907-927.
- [11] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488-489.
- [12] F. Ramirez, US 2930814, **1960**.
- [13] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1333.
- [14] a) F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 41-45. b) F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6167-6172. c) F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 2035-2036.
- [15] F. Mathey, J.-P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690.
- [16] F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 67-69.
- [17] H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- [18] J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350-365.
- [19] J.C. Kotz, D.G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *22*, 425-438.
- [20] A.Zh. Zhakaev, V.I. Zdanovitch, N.E. Kolobova, A.N. Nesmeyanov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319-321.
- [21] A.Zh. Zhakaeva, P.V. Petrovskii, G.A. Panosyan, Y.S. Nekrasov, N.I. Vasyukova, N.E. Kolobova, V.I. Zdanovitch, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63-71.
- [22] N.L. Holy, T.E. Nalesnik, L.T. Warfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 569-575.
- [23] N.L. Holy, T. Nalesnik, L. Warfield, M. Mojesky, *J. Coord. Chem.* **1983**, *12*, 157-162.
- [24] a) J.H. Brownie, M.C. Baird, D.R. Laws, W.E. Geiger, *Organometallics* **2007**, *26*, 5890-5901. b) J.H. Brownie, M.C. Baird, H. Schmider, *Organometallics* **2007**, *26*, 1433-1443.
- [25] J.H. Brownie, M.C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734-1754.
- [26] P.C. Crofts, M.P. Williamson, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1093-1095.
- [27] J.H. Brownie, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2812-2817.
- [28] L.A. Pinck, G.E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 723.
- [29] B.H. Freeman, D. Lloyd, M.I.C. Singer, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 211-216.
- [30] B.H. Freeman, D. Lloyd, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2257-2264.
- [31] B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Artikel eingereicht*, **2011**.
- [32] H. Schumann, F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C10-C12.
- [33] H. Schumann, F.W. Reier, M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 305-310.
- [34] H. Schumann, F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 21-27.
- [35] H. Schumann, F.W. Reier, E. Palamidis, *J. Organometal. Chem.* **1985**, *297*, C30-C32.
- [36] W.-K. Wong, L. Zhang, W.-T. Wong, F. Xue, T.C.W. Mak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4593-4597.
- [37] W.-K. Wong, J. Guan, J. Ren, Q. Shen, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2749-2751.
- [38] W.-K. Wong, J. Guan, Q. Shen, L. Zhang, Y. Lin, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1995**, *14*, 277-283.
- [39] a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62-70. b) W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58. c) D. Steinborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 392-412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 401-421. d) R. Navarro, E. Urriolabeitia, *Dalton Trans.* **1999**, 4111-4122. e) E. Urriolabeitia, *Top. Organomet. Chem.*, Springer-Verlag, **2010**, *30*, 15-48.
- [40] H. Schumann, S. Hohmann, *Chemiker-Zeitung* **1976**, *100*, 336.
- [41] H. Schumann, F.-W. Reier, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 287-294.
- [42] H. Schumann, F.-W. Reier, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *95*, 43-48.

- [43] a) L.E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2567-2569. b) K.A. Rufanov, A. Spannenberg, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 32-34. c) W.-K. Wong, H. Chen, F.L. Chow, *Polyhedron* **1990**, *9*, 875-879. d) W.-K. Wong, L. Zhag, F. Xue, T.C.W. Mak, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2013-2020. e) H. Schumann, I. Albrecht, F.W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 503-504; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 522-523.
- [44] a) E.D. Brady, S.C. Chmely, K.C. Jayaratne, T.P. Hanusa, V.G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 1612-1616. b) E.D. Brady, T.P. Hanusa, M. Pink, V.G. Young, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6028-6037. c) N. Leyser, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155-2161. d) D. Fischer, F. Langhauser, G. Schweier, H.-H. Brintzinger, N. Leyser, US 5883277, **1999**.
- [45] a) G.K. Anderson, M. Lin, *Organometallics* **1988**, *7*, 2285-2288. b) J.H. Shin, B.M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155-5159.
- [46] a) M. Clemance, R.M.G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 461-467. b) T.J. Peckham, A.J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 1030-1040.
- [47] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1333.
- [48] K.A. Rufanov, B. Ziemer, M. Hummert, S. Schutte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4759-4763.
- [49] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114-3121.
- [50] a) G. Wittig, M. Rieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *562*, 177-186. b) H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3556-3561. c) H. Schmidbaur, H.J. Füller, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3674-3679.
- [51] S. Ford, M. Hofmann, C.P. Morley, J.L. Roberts, M.D. Vaira, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3990-3995.
- [52] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 213-220.
- [53] a) J. Szymoniak, J. Besancon, A. Dormond, C. Moise, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1429-1432. b) W.-K. Wong, F.L. Chow, H. Chen, B.W. Au-Yeung, R.-J. Wang, T.C.W. Mak, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2901-2909. c) M. Visseaux, A. Dormond, M.M. Kubicki, C. Moise, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 95-106. d) R. Broussier, E. Bentabet, P. Mellet, O. Blacque, P. Boyer, M.M. Kubicki, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 365-373.
- [54] C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2000-2006.
- [55] C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3117-3124.
- [56] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [57] F.F. Pérez-Pla, S. Housseini, J. Palou, C.D. Hall, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 561-574.
- [58] J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1969**, 350-365.
- [59] a) M.J. Burk, J.C. Calabrese, F. Davidson, R.L. Harlow, D.C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2209-2222. b) J.J. Eisch, Y. Qian, A.L. Rheingold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1576-1584.
- [60] E.V. Anslyn, E.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*. 1 ed.; University Science Books: Sausalito, **2006**, Seite 22.
- [61] K.J. Stone, R.D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849-1853.
- [62] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 213-220.
- [63] A.R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165.
- [64] T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- [65] http://www.acros.be/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CatalogSearch&SearchString=Tetramethylcyclopentadien (27.04.2011; 20:49) px
- [66] http://www.acros.be/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CatalogSearch&SearchString=Cyclopentadien (27.04.2011; 20:57)
- [67] G.W. Parshall, *Inorganic Syntheses* **1974**, *15*, 191-193.
- [68] C. Cornelissen, G. Erker, G. Kejr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 214-225.
- [69] a) R.E. Cramer, S. Roth, F. Edelmann, M.A. Bruck, K.C. Cohn, J.W. Gilje, *Organometallics* **1989**, *8*, 1192-1199. b) R. Fandos, M. Gomez, P. Royo, *Organometallics* **1989**, *8*, 1604-1606. c) D.D. Heinrich, R.J. Staples, J.P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 61-75. d) L.E. Lanzer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2567-2569. e) S. Schmidt, J. Sundermeyer, F. Möller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 157-166. f) W.-K. Wong, H. Chen, F.-L. Chow, *Polyhedron* **1990**, *9*, 875-879. g) W.-K. Wong, J. Guan, Q. Shen, L. Zhang, Y. Lin, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1995**, *14*, 277-283. h) W.-K. Wong, L. Zhang, W.-T. Wong, F. Xue, T.C.W. Mak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4593-4597.
- [70] R.E. Cramer, M.A. Bruck, J.W. Gilje, *Organometallics* **1986**, *5*, 1496-1499.

- [71] P.J. Bailey, T. Barrett, S. Parsons, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 236-244.
- [72] M. Said, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, 20, 5629-5635.
- [73] a) H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics* **1991**, 10, 1282-1286. b) R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855-3858. c) P. Jutzi, W. Leffers, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1449-1456.
- [74] a) V.V. Kotov, C. Wang, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2007**, 26, 6258-6262. b) K. Kunz, J. Pflug, A. Bertuleit, R. Fröhlich, E. Wegelius, G. Erker, E.-U. Wurthwein, *Organometallics* **2000**, 19, 4208-4216.
- [75] R.H. Cox, H.W. Terry, *J. Mag. Resonan.* **1974**, 14, 317-322.
- [76] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage, Teubner Verlag, S. 44.
- [77] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3556-3561.
- [78] H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 858-862.
- [79] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 572-573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 574-575.
- [80] X. Li, M. Schopf, J. Stephan, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2002**, 21, 2356-2358.
- [81] X. Li, J. Stephan, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2004**, 23, 3359-3361.
- [82] X. Li, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2005**, 24, 4699-4701.
- [83] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 341-345.
- [84] a) W.T. Klooster, L. Brammer, C.J. Schaverien, P.H.M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1381-1382; b) H. van der Heijden, C.J. Schaverien, A.G. Orpen, *Organometallics* **1989**, 8, 255-258; c) H.J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 2637-2646.
- [85] M. Tsutsui, L.-B. Chen, D.E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 855-856.
- [86] M. Booij, N.H. Kiers, H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-86.
- [87] S.O. Grim, S.A. Sangokoya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1599-1600.
- [88] P.S. Coan, L.G. Hubert-Pfalzgraf, K.G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1262-1267.
- [89] K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 485-488.
- [90] D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350.
- [91] a) R.J. Wiacek, C.L.B. Macdonald, J.N. Jones, J.M. Pietryga, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 430-431. b) R.J. Wiacek, J.M. Pietryga, J.N. Jones, L.A. Lucille, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 2072-2073.
- [92] S. Tian, V.M. Arredondo, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1999**, 18, 2568-2570.
- [93] Y. Mu, W.E. Piers, M.-A. McDonald, M.J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 2233-2238.
- [94] J.-S. Ryu, T.J. Marks, F.E. McDonald, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3091-3094.
- [95] S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9127-9136.
- [96] a) R.G. Pearson, *Survay Progr. Chem.* **1969**, 5, 1-52. b) R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 403-425.
- [97] N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [98] A.R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [99] W.-K. Wong, H. Chen, F.-L. Chow, *Polyhedron* **1990**, 9, 875-879.
- [100] O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [101] M. Booij, B.J. Deelman, R. Duchateau, D.S. Postma, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 3531-3540.
- [102] W.J. Evans, J.W. Grate, K.R. Levan, I. Bloom, T.T. Peterson, R.J. Doedens, H. Zhang, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3614-3619.
- [103] W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2167-2179.
- [104] K. Harms, M. Karl, G. Seybert, W. Massa, St. Fau, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2055-2063.
- [105] a) M. Booij, N.H. Kiers, H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-86. b) P.S. Gradeff, F.G. Schreiber, US 4492655, **1985**. c) K. Jacob, M. Glanz, K. Tittes, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 556, 170-178. d) U. Baisch, S. Pagano, M. Zeunder, J. Schmedt auf der Günne, O. Oeckler, W. Schnick, *Organometallics* **2006**, 25, 3027-3033. e) V.F. Quiroga Norambuena, A.J. Heeres, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **2008**, 27, 5672-5683.
- [106] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/> (10:47, 12.06.2011).
- [107] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M.F. Lappert, *New J. Chem.* **2003**, 27, 121-127.

- [108] W. Scherer, G.s. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816-1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782-1806.
- [109] W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167-2179.
- [110] a) R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234-2239. b) H. M. Dietrich, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767-5771. c) R. Anwander, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3187-3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3126-3130.
- [111] R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.
- [112] W.J. Evans, R. Anwander, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107-1109.
- [113] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16788-16789.
- [114] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4037-4051.
- [115] J. Zhang, R. Ruan, Z. Shao, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2002**, *21*, 1420-1424.
- [116] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16788-16789.
- [117] S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [118] J. Zhang, R. Cai, L. Wenig, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 94-99.
- [119] J. Zhang, R. Cai, L. Wenig, X. Zhou, *Organometallics* **2004**, *23*, 3303-3308.
- [120] a) P.J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869. b) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [121] P.J. Shapiro, W. Donald Cotter, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623-4640.
- [122] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Science of Synthesis* **2003**, *2*, 849-942.
- [123] A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2001**, *20*, 4869-4874.
- [124] S. Arndt, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690-4700.
- [125] D. Seyferth, D.E. Welch, J.K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 642-643.
- [126] D. Seyferth, D.E. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 1-7.
- [127] D. Seyferth, D.E. Welch, J.K. Heeren, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1100-1105.
- [128] W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355-375.
- [129] R. Huisgen, W. Mack, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 332-340.
- [130] M. Schlosser, V. Ladenberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3877-3892.
- [131] H.C. Aspinall, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.D. Sales, N.P.C. Walker, B. Hussain, *Dalton Trans.* **1989**, 623-626.
- [132] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, S. Agarwal, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. All. Chem.* **1999**, *625*, 1405-1407.
- [133] S. Agarwal, C. Mast, S. Anfang, M. Karl, K. Dehnicke, A. Greiner, *J. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1998**, *39*, 414-415.
- [134] D.J. Berg, R.A.L. Gendron, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 454-458.
- [135] J. Collin, N. Giuseppone, N. Jaber, A. Domingos, L. Maria, I. Santos, *J. Organometal. Chem.* **2001**, *628*, 271-274.
- [136] H.-X. Li, M.-L. Cheng, Z.-G. Ren, W.-H. Zhang, J.-P. Lang, Q. Shen, Qi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1885-1887.
- [137] M.-H. Xie, X.-Y. Liu, S.-W. Wang, L. Liu, Y.-Y. Wu, G.-S. Yang, S.-L. Zhou, E.-H. Sheng, Z.-X. Huang, *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 678-682.
- [138] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647-657.
- [139] K. Nishii, S. Hayano, Y. Tsunokai, JP 2008063300 A, **2008**.
- [140] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 375-376.
- [141] A.A. Trifonov, D.M. Lyubov, E.A. Fedorova, G.G. Skvortsov, G.K. Fukin, Y.A. Kurskii, M.N. Bochkarev, *Rus. Chem. Bul., Int. Ed.* **2006**, *55*, 435-441.
- [142] C. Meermann, K.W. Törnroos, W. Nerdal, R. Anwander; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 6508-6513.
- [143] J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse, A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669-670.
- [144] E. Kirillov, L. Tuopet, C.W. Lehmkann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467-4479.
- [145] A.P. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, M. Elffertding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199.

- [146] D. Deng, B. Li, C. Quian, *Polyhedron* **1990**, 9, 1453-1455.
- [147] C. Qian, X. Zheng, B. Wang, D. Deng, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 101-105.
- [148] a) Y. Luo, P. Selvam, Y. Ito, M. Kubo, A. Miyamoto, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1243-1245. b) Y. Luo, P. Selvam, Y. Ito, M. Kubo, A. Miyamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 84-92.
- [149] a) M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-127. b) S. Arndt, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690-4700. c) M. Mazzeo, M. Lamberti, I. D'Auria, S. Milione, J.C. Peters, C. Pellecchia, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2010**, 48, 1374-1382. d) H. Schumann, D.M.M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2422-2426.
- [150] K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 163-165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 227-230.
- [151] a) K.C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228-243. b) S. Arndt, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690-4700. c) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1184-1185.
- [152] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, C1-C3.
- [153] J. Hitzbleck, J. Okuda, *Organometallics* **2007**, 26, 3227-3235.
- [154] S.T. Liddle, J. McMaster, J.C. Green, P.L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747-1749.
- [155] H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9298-9299.
- [156] G.R. Giesbrecht, J.C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387-2393
- [157] H. Schumann, J. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, C1.
- [158] a) K. Aparna, M. Ferguson, R.G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726-727. b) R.G. Cavell, J. *Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 158-169.
- [159] a) T. Cantat, F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 5178-5180. b) T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957-1972. c) A. Buchard, A. Auffrant, L. Ricard, X.F. Le Goff, R.H. Platel, C.K. Williams, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 10219-10222.
- [160] a) D.P. Mills, L. Soutar, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14379-14381. b) A.J. Woolees, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Organometallics* **2010**, 29, 2315-2321. c) S.T. Liddle, D.P. Mills, B.M. Gardner, J. McMaster, C. Jones, W.D. Woodul, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3520-3522.
- [161] S. Böttger, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [162] D. Robert, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2810-2819.
- [163] M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [164] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391-1434
- [165] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3114-3121.
- [166] N.K. Hangaly, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg.
- [167] N. Frank, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [168] S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, 27, 718-725.
- [169] D.P. Mills, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, 4547-4555.

Inhalt

Kapitel III: Katalytische Anwendungen.....	156
1 Einleitung	157
1.1 Seltenerdmetallkatalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton.....	157
1.2 Seltenerdmetallkatalysatoren in der Isoprenpolymerisation	159
2 Ergebnisse der ROP von ϵ-Caprolacton.....	162
3 Ergebnisse der Isoprenpolymerisation	167
4 Literatur	173

Kapitel III: Katalytische Anwendungen

1 Einleitung

Ein ausführlicher Bericht über die historische Entwicklung Cp-basierter Seltenerdmetall-Katalysatoren ist in der allgemeinen Einleitung mit Kapitel 1.4 gegeben. Zahlreiche Übersichtsartikel dokumentieren die rasante Entwicklung von Seltenerdmetall-Katalysatoren seit den 80er Jahren.^[1,2,3,4,5,6]

In den beiden folgenden Kapiteln soll im Speziellen auf die ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton (CL) und auf die Polymerisation von Isopren (IP) unter Verwendung von Seltenerdmetall-Katalysatoren eingegangen werden.

1.1 Seltenerdmetallkatalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton

Aufgrund des ökologisch veränderten Bewusstseins in Bezug auf Nachhaltigkeit und Schonung der Ressourcen wurde die Entwicklung bioabbaubarer Polymere seit 1980 enorm vorangetrieben. Bioabbaubare und kompostierbare Kunststoffe zersetzen sich beim Abbau zu natürlichen mikrobiellen Stoffwechselprodukten wie z.B. Wasser, Kohlendioxid und Biomasse. Im Gegensatz zu den klassischen Polymeren wie Polyethylen und Polypropylen führen bioabbaubare Polymere dadurch langfristig nicht zu wachsenden Lagerungs- bzw. Entsorgungsschwierigkeiten von kunststoffbasierten Verpackungsmaterialien. Zudem finden sie verstärkte Anwendung in anderen Applikationen wie z.B. medizinisches Nahtmaterial zum Wundverschluss, Implantaten, Stents oder Wirkstofftransportern für die kontrolliert verzögerte Freigabe eines Wirkstoffs durch den gezielten Polymerabbau.^[7,8,9]

Eine wichtige Gruppe der bioabbaubaren Polymere sind die Polyester. Neben Polylactid ist Polycaprolacton (PCL) einer der prominentesten aliphatischen Polyester mit einer sehr guten Kompatibilität mit anderen Polymeren für Polymerblends. Polycaprolacton kann durch die klassische Polykondensation von 6-Hydroxyhexansäure^[10,11] oder durch die ringöffnende Polymerisation des zyklischen Esters dargestellt werden.

Der Beginn des Einsatzes von Seltenerdmetall-Verbindungen als Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton (CL) geht auf Arbeiten von MCLAIN in den 90ern zurück.^[12,13] Er beobachtete eine extrem zügige Bildung von Polycaprolacton bei RT unter Verwendung von Komplexen der Zusammensetzung $[Y_5O(OiPr)_{13}]$ und $[Y(OCH_2CH_2OEt)_3]$. Alkoxide sind in diesem Fall prädestinierte Liganden, da die stark elektropositiven Seltenerdmetalle durch die basischen Sauerstoffatome stabilisiert werden und so Nebenreaktionen wie z.B. die Umesterung unterdrückt werden. Andererseits werden die OR-Gruppen als wanderfähige Reaktivgruppen im Katalysemechanismus benötigt (Abbildung 1).

Für die Polymerisation von Dilactid wurden von FEIJEN ähnliche Katalysatorsysteme eingesetzt,^[14] wobei in vielen Fällen die Katalysatoren *in situ* aus Seltenerdmetall-Phenolaten oder -Amiden durch Zugabe von *i*PrOH erzeugt wurden.^[15,16,17]

Die Herstellung von Polycaprolacton mit hohen Molekulargewichten und sehr geringen Polydispersitäten (PD) von < 1.1 konnte von der Arbeitsgruppe SHEN unter Verwendung von Bisacetylacetonat-*iso*Propanolat-Komplexen der Seltenerdmetalle erreicht werden.^[18] Des Weiteren wurden ebenfalls Seltenerdmetall-Phenolate von SHEN und Mitarbeitern eingesetzt.^[19]

Mitte der 90er etablierten sich Seltenerdmetall-Katalysatoren mit dem Cyclopentadienyl-Liganden^[20] in Hydrometallierungsreaktionen,^[21] Zyklisierungsreaktionen^[21] und Polymerisationsreaktionen von Olefinen.^[22] Kurz darauf berichtete YASUDA erstmals über die Anwendung von Lanthanocen-Hydriden und -Alkylen in der ROP von Lactonen zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten ($\bar{M}_n > 75000$) und mit schmalen Molekulargewichtsverteilungen (PD < 1.08).^[23,24,25]

Um den Mechanismus des Initiierungsschrittes aufzuklären, wurde mittels NMR-Spektroskopie die Umsetzung von äquimolaren Mengen Monomer (CL) und Katalysator untersucht. Es wurde gefunden, dass der Initiierungsschritt bei Seltenerdmetall-Alkoxiden und -Alkylen unterschiedlich verläuft. Beide Mechanismen sind in Abbildung 1 dargestellt. Während im Fall der SE-Alkoxide a) der erste Schritt zur Bildung eines Addukts führt,^[26,27] kommt es bei den SE-Alkylen b) bereits im ersten Schritt zum nukleophilen Angriff der Methyl-Gruppe am Carbonyl-Kohlenstoffatom unter Bildung eines Acetals ohne Ringöffnung.^[23] Im nächsten Schritt insertiert die C=O-Bindung eines weiteren Monomers in die SE-O-Bindung mit sofortiger Ringöffnung des zweiten Monomers. Im Fall der SE-Alkoxide werden die Orthoester-Intermediate spektroskopisch nicht erfasst. Theoretische Rechnungen bestätigen die experimentell gefundenen Ergebnisse.^[28]

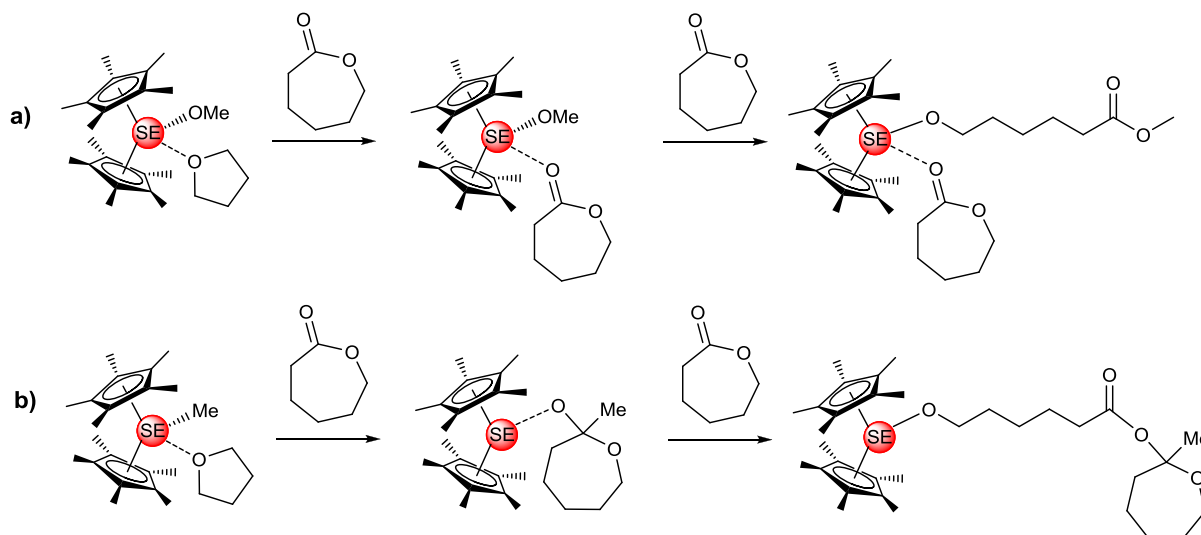


Abbildung 1: Mechanismen der ROP von ϵ -Caprolacton initiiert durch a) ein SE-Alkoxid^[26,27] und b) ein SE-Alkyl.^[23]

Die Arbeitsgruppe DEHNICKE entwickelte die Synthese sehr gut löslicher Sm(III)- μ -Halogenido-bis(hmds)-Verbindungen, die von GREINER und Mitarbeitern in der ROP von Lactonen getestet wurden.^[29] Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit der ROP von ϵ -Caprolacton mit Phosphoran-Iminato- und Cyclopentadienyl-Komplexen der Seltenerdmetalle.^[30,31]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden bereits Seltenerdmetall-Verbindungen der Bis(pentafluorphenyl)amido-Liganden (BPFPA) und der *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-bi(2-naphthylamido)-Liganden (BINAf) von LINDER in der ROP von ϵ -Caprolacton eingesetzt.^[32] Hierbei zeigte sich jedoch, dass die BPFPA-SE-Amido-Verbindungen ohne den Zusatz von OPPh_3 als Moderator Polymere mit extrem hohen Polydispersitäten erzeugen. Im Gegensatz dazu zeigen Polymere, die durch BINAf-SE-Amido-Spezies oder homoleptische BPFPA-Verbindungen hergestellt wurden, Polydispersitäten (PD) von < 1.2 .

Neben den Seltenerdmetall-Alkoxiden finden noch weitere Alkoxide des Calciums,^[33] des Aluminiums,^[34] des Zinns^[35] und anderer Übergangsmetalle^[36] Anwendung in der ROP von ϵ -Caprolacton. Der meistverwendete Katalysator ist Zinn(+II)-dioctanoat, der sich durch seine geringen Kosten und seine hohe Aktivität auszeichnet.^[35]

Ein Übersichtsartikel von LABET und THIELEMANS vermittelt eine Übersicht über die Synthese, Eigenschaften, theoretische Rechnungen und mechanistische Studien von Polycaprolacton.^[37]

1.2 Seltenerdmetallkatalysatoren in der Isoprenpolymerisation

Polyisopren ist die synthetisch dargestellte Variante des Naturkautschuks. Die Eigenschaften von Polyisopren sind stark von der Konfiguration bzw. der Konfigurationsverteilung abhängig. Naturkautschuk besteht zu $>98\%$ aus 1,4-*cis*-Polyisopren.^[38] Er besitzt hohe Molmassen ($2\text{--}4 \cdot 10^5$ g/mol) und eine breite Molekulargewichtsverteilung von $\text{PD} = 3\text{--}10$.^[39]

Verwendung findet synthetischer Kautschuk in den Bereichen, in denen ansonsten Naturkautschuk zum Einsatz kommt. Zunächst werden die viskoelastischen Eigenschaften des Kautschuks durch Vernetzung über Schwefelbrücken (Vulkanisation) in elastische Eigenschaften überführt. Je nach Grad der Vernetzung lässt sich die Härte des Gummis einstellen. Damit reichen die Anwendungsgebiete von der Herstellung von Bekleidung über OP-Handschuhe bis hin zu Reifen.^[40]

Die Mikrostruktur und damit die chemischen Eigenschaften von synthetischem Polyisopren werden durch das Polymerisationsverfahren, insbesondere durch die Wahl der Initiatorsysteme bestimmt. Seit 1956 ist es bekannt, dass unter Verwendung von Lithiumalkylen, z.B. *n*BuLi, Polyisopren mit einem hohen 1,4-*cis*-Anteil hergestellt werden kann. Durch Wahl des Lösungsmittels lässt sich die Mikrostruktur des Polymers kontrollieren.^[41] Somit wird großtechnisch 1,4-*cis*-Polyisopren $> 95\%$ in Kohlenwasserstoffen durch anionische Polymerisation produziert.^[39]

In der metallkatalysierten Polymerisation lassen sich zudem zwei weitere Isomere als Produkte einer 1,2- bzw. 3,4-Insertion beobachten. Die möglichen Isomere von Polyisopren sind in Abbildung 2 dargestellt. Der Anteil der Isomere im resultierenden Polymer ist stark vom Metallkatalysator und den Polymerisationsbedingungen abhängig.

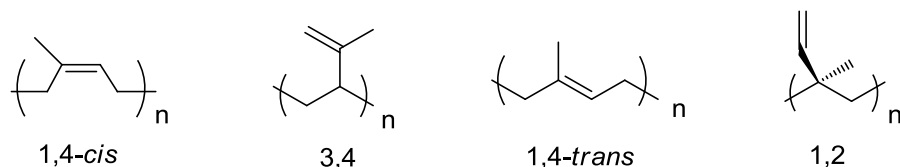


Abbildung 2: Mögliche Isomere als Produkte der metallkatalysierten Polymerisation von Isopren.

Seltenerdmetalle, insbesondere Neodym, finden bereits industriell in Katalysatormischungen Anwendung für die stereospezifische Isoprenpolymerisation und erzielen zu > 98% das 1,4-*cis*-Isomer.^[42] Schwierigkeiten bereitet jedoch immer noch die Kontrolle über die Molekulargewichte und deren Verteilung.

Neue Katalysatoren auf Basis von Metallocen- und Postmetallocen-Seltenerdmetall-Komplexen liefern neue interessante Ergebnisse in der Isoprenpolymerisation. Zunächst wurde festgestellt, dass reine Einkomponenten-Systeme dieser Art inaktiv für die Polymerisation von Isopren sind, da sie einen stabilen η^3 -Allyl-Komplex mit dem Monomer ausbilden.^[43,44] HOU und Mitarbeiter konnten jedoch zeigen, dass Metallocene der Seltenerdmetalle mit einem Cokatalysator wie MMAO (modifiziertes Methylaluminoxan, beinhaltet *Isobutylaluminoxan*) oder einer Kombination aus $\text{Al}i\text{Bu}_3$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in eine aktive, kationische Spezies überführt werden, die die Polymerisation von Butadien 1,4-*cis*-spezifisch initiiert.^[45]

Die katalytisch aktive Seltenerdmetall-Spezies in der Dienpolymerisation wird meist durch Zugabe von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ *in situ* erzeugt. Es wird davon ausgegangen, dass es sich um einen heterometallischen zweikernigen-Alkyl-verbrückten Komplex handelt. Dieses Ergebnis konnte durch vereinzelte Beispiele NMR-spektroskopisch bestätigt werden.^[46,47,48]

Von CUI konnten *NPN*-bis(alkyl)-Komplexe der Seltenerdmetalle dargestellt und erfolgreich unter Zugabe von Ammoniumboraten und Aluminiumalkylen in der 1,4-*trans*-selektiven Isoprenpolymerisation eingesetzt werden.^[46] Die katalytisch aktive Spezies **I** ist eines der wenigen Beispiele für eine kationische Spezies, die in der Isoprenpolymerisation katalytisch aktiv ist und charakterisiert werden konnte (Abbildung 3). FRANK konnte im Rahmen seiner Bachelorarbeit in der Gruppe SUNDERMEYER ein ähnliches Beispiel NMR-spektroskopisch charakterisieren.^[47,48] Die Struktur von **II** in Lösung ist ebenfalls in Abbildung 3 dargestellt.

KEMPE und Mitarbeitern gelang sogar die kristallographische Charakterisierung einer kationischen, in der Isoprenpolymerisation katalytisch aktiven Spezies (**III**), bei der es sich jedoch nicht um einen bimetalischen Komplex wie in den vorangegangenen Beispielen handelt.^[60] Die Festkörperstruktur zeigt, dass es sich um ein getrenntes Ionenpaar handelt, indem das Seltenerdmetall durch zusätzliche Koordination von THF-Molekülen stabilisiert wird.

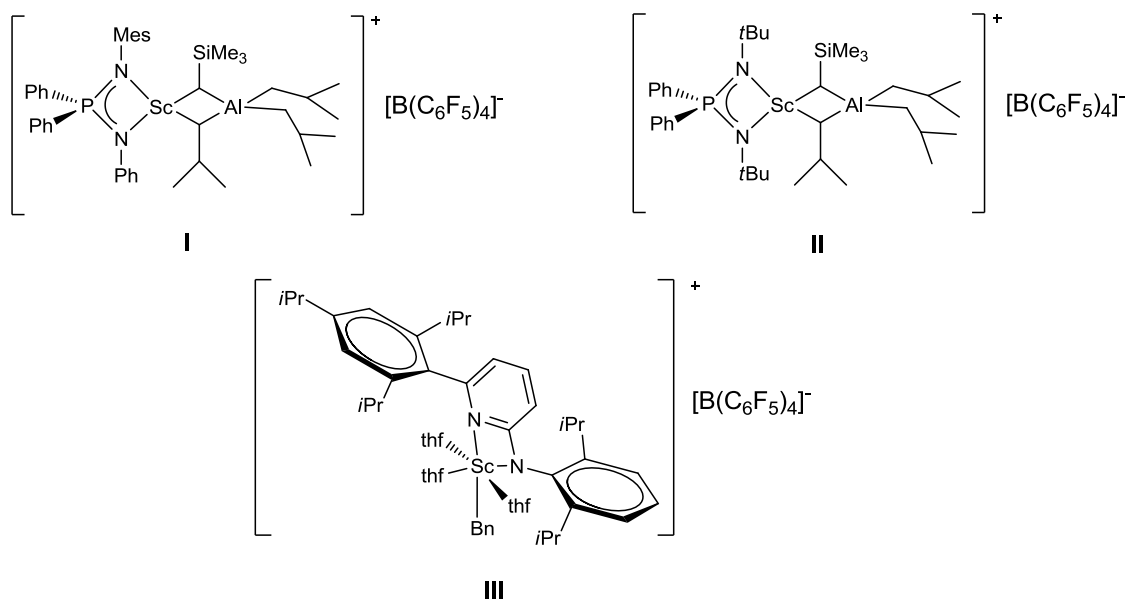


Abbildung 3: Charakterisierte, katalytisch aktive, kationische bimetallische Spezies I und II und eine katalytisch aktive Spezies monometallische Spezies III. ^[46,47,48,60]

Nachdem von HOU^[49] und OKUDA^[50] zeitgleich Publikationen über neue Ergebnisse in der Isoprenpolymerisation unter Verwendung von Seltenerdmetallen erschienen, erhielt dieses Gebiet mehr und mehr Aufmerksamkeit.

Aktuelle Beispiele für *Constrained-Geometry*-Katalysatoren, die in der Lage sind, Polyisopren durch eine lebende Polymerisation mit hoher 1,4-*cis*-Selektivität herzustellen, sind die Cyclopentadienyl-Aminophenyl-Seltenerdmetall-Allyl-Komplexe (SE = Y, Nd, Gd, Dy) von HOU und CUI.^[51] Neben den Cp-Liganden spielen auch anionische Stickstoff-Liganden in den SE-Komplexen von CUI eine große Rolle für die 1,4-*cis*-Selektivität in der Isoprenpolymerisation.^[52]

Während zunächst das Augenmerk auf der Darstellung von 1,4-*cis*-Isopren als Alternative zum Naturkautschuk lag, werden nun vereinzelt Komplexe zur Darstellung von 3,4-Polyisopren eingesetzt. *Constrained-Geometry*-Komplexe des Typs [(C₅Me₄SiMe₂PCy)SE(CH₂SiMe₃)₂] produzieren beispielsweise in einer Selektivität von > 98% 3,4-Polyisopren.^[49] Extrem interessant im Bezug auf die Regioselektivität ist der Amidinat-Komplex [(PhC(NC₆H₄iPr₂-2,6)₂)Y(*o*-CH₂C₆H₄NMe₂)₂] von HOU, der in der Lage ist selektiv 3,4-Polyisopren zu produzieren. In Anwesenheit von AlMe₃ induziert dieser hingegen eine 1,4-*cis*-Selektivität im resultierenden Polymer.^[53] KEMPE und Mitarbeiter konnten zeigen, dass Aminopyridinat-Komplexe des Scandiums ebenfalls gute Initiatoren für die kontrollierte 3,4-selektive Isoprenpolymerisation darstellen.^[60]

Anionische Metallocen-bis(allyl)-Komplexe der Seltenerden, wie beispielhaft [(Me₂C)₂(C₅H₄)₂Sm(C₃H₅)₂Li(dme)], sind nach Dissoziation von C₃H₅Li in der Lage 1,4-*trans*-Polyisopren zu erzeugen.^[54] Kationische Halbsandwich-Komplexe der Seltenerdmetall-Aluminate des Typs [(C₅Me₅)SE(μ-Me)₂AlMe₂][B(C₆F₅)₄] (SE = La, Nd, Y) von ANWANDER und Mitarbeitern wurden ebenfalls zur Synthese von 1,4-*trans*-Polyisopren eingesetzt.^[55]

2 Ergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton

Im Folgenden werden Experimente zur ringöffnenden Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton unter Einsatz von *CpPC*-Amido-Komplexen der Seltenerdmetalle diskutiert. Die in Abbildung 4 dargestellten Komplexe wurden als repräsentative Vertreter von *CpPC*-Amido-Katalysatoren eingesetzt.

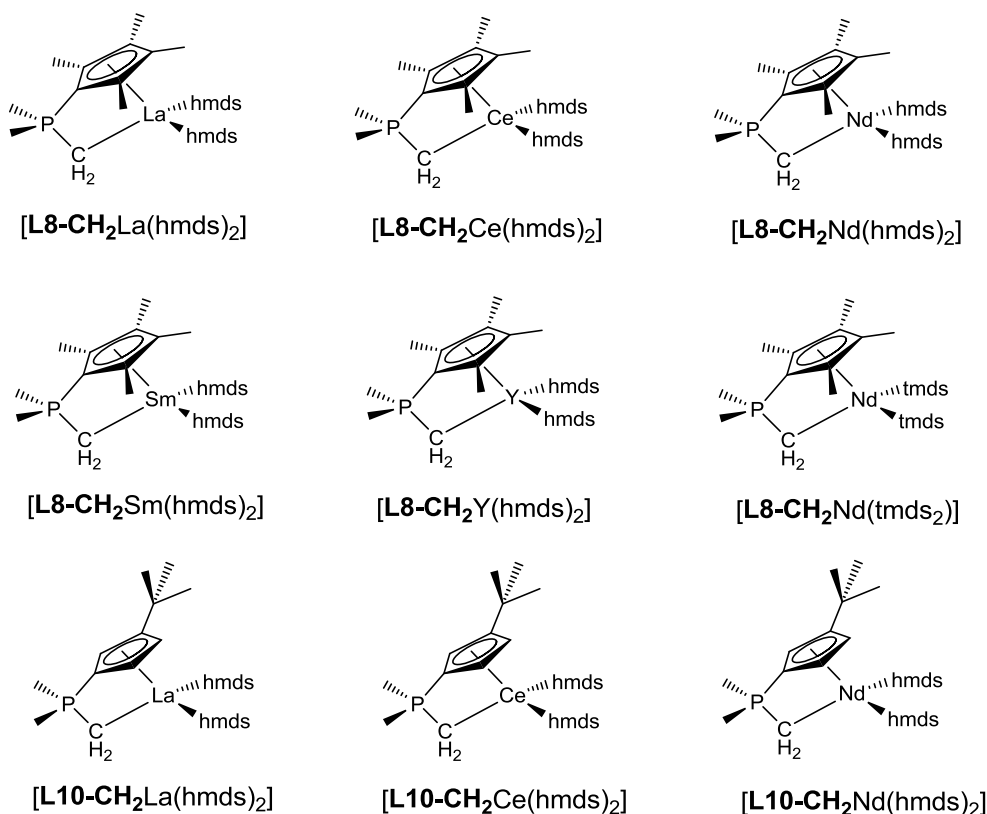


Abbildung 4: In der ROP von ϵ -Caprolacton getestete *CpPC*-Katalysatoren.

Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu denen üblicher ringöffnender Polymerisationen von ϵ -Caprolacton unter Verwendung von hmds-Komplexen der Seltenerdmetalle gewählt.^[32] Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, und die Katalysatorkonzentration betrug 0.25 mol%. Die Reaktionslösung wurde bei RT 60 min. gerührt (Abbildung 5). Der Katalysator wurde durch Umsetzung von 0.25 mmol $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ mit 0.25 mmol des entsprechenden *CpPC*-Liganden **LX-CH₃** (X = 8, 10) in 10 mL Toluol generiert. Nachdem durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle ein vollständiger Umsatz festgestellt wurde, wurde 1 mL der Lösung (0.025 mmol Katalysator) mit Toluol verdünnt. Nun wurden 10.0 mmol ϵ -Caprolacton hinzugegeben. Nach 1 h wurde die Reaktion durch Zugabe von salzsaurer Methanol-Lösung beendet.

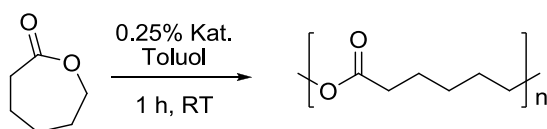


Abbildung 5: Darstellung von Polycaprolacton.

Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationsversuche unter Verwendung neuer *CpPC*-Katalysatoren sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Ergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton.

Katalysator [*]	Ausbeute	M_w^{**} /g/mol	M_n /g/mol	PD
[L8-CH₂Y (hmds) ₂]	80%	204.282	86.088	2.37
[L8-CH₂Sm (hmds) ₂]	81%	80.408	40.403	1.99
[L8-CH₂Nd (hmds) ₂]	60%	225.549	54.661	4.13
[L8-CH₂Ce (hmds) ₂]	28%	86.171	32.279	2.67
[L8-CH₂La (hmds) ₂]	99%	255.060	129.490	1.97
[L10-CH₂Nd (hmds) ₂]	95%	213.040	113.319	1.88
[L10-CH₂Ce (hmds) ₂]	78%	22.000	14.012	1.57
[L10-CH₂La (hmds) ₂]	45%	300.380	84.614	3.55
[L8-CH₂Nd (tmds) ₂]	75%	189.825	82.175	2.31

* [Katalysator]/[ϵ -Caprolacton] = 1/400 bei 25°C (1 h) in Toluol.

** Der mathematische Zusammenhang der angegebenen Größen ist im experimentellen Teil dieser Arbeit gegeben.

Zunächst lässt sich feststellen, dass alle neuen *CpPC*-Katalysatoren aktiv in der ROP von ϵ -Caprolacton sind. Während für die Katalysatoren [**L8-CH₂La**(hmds)₂] und [**L10-CH₂Nd**(hmds)₂] sehr gute Ausbeuten von > 95% erzielt werden konnten, liegen die Ausbeuten für die Katalysatoren des Cers unabhängig vom Ligandenregime mit 25% und 45% in unbefriedigenden Bereichen. Dieses Verhalten lässt sich auf die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Cer-haltigen Systeme in Lösung zurückführen. Die Ausbeuten der anderen Katalysatoren liegen im akzeptablen Bereich von 60-81%.

Bis auf [**L10-CH₂La**(hmds)₂] (PD = 3.55) und [**L8-CH₂Nd**(hmds)₂] (PD = 4.13) produzieren alle Katalysatorsysteme Polycaprolacton mit moderaten Polydispersitäten (PD) von ca. 2.

In Tabelle 2 sind Polymerisationsergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton unter Verwendung literaturbekannter Katalysatoren der Seltenerdmetalle aufgelistet.

Tabelle 2: Ergebnisse literaturbekannter Seltenerdmetall-hmds-Katalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton.

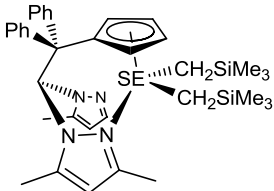
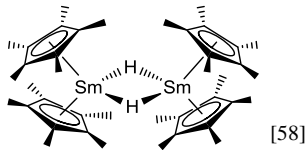
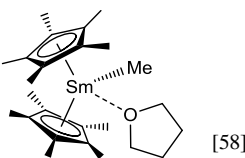
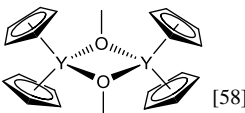
Katalysator	[CL]/[Kat.]	t/min	Ausbeute	M_n /g/mol	PD
[Sm(hmds) ₃] ^[29,56]	150	1	98%	27.200	2.70
[Sm(hmds) ₂ (μ -Cl)(thf) ₂] ₂ ^[29,56]	150	20	98%	11.000	1.90
[Sm(hmds) ₂ (μ -Br)(thf) ₂] ₂ ^[29,56]	150	10	98%	17.500	1.65
[(BPFPA) ₂ Sm(hmds)(dme)] (in THF) ^{*[32]}	400	1	74%	3.665	45.31
[(BPFPA) ₂ Sm(hmds)(dme)] (in THF) +10 eq OPPh ₃ ^{*[32]}	400	60	100%	33.906	1.71

* BPFPA = Bis(pentafluorphenyl)amid

Werden die Polydispersitäten aus Tabelle 2 denen der eigenen Arbeit aus Tabelle 1 gegenübergestellt, so zeigen die homoleptischen Amido- und die halogenverbrückten Komplexe des Samariums $[\text{Sm}(\text{hmds})_3]$ und $[\text{Sm}(\text{hmds})_2(\mu\text{-X})(\text{thf})_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit PD zwischen 1.65 und 2.7 ähnliche Ergebnisse wie die der eigenen Arbeit im Bereich von 1.65 bis 4.13.^[29,56] Die Molekulargewichte hingegen liegen außer für $[\text{L10-CH}_2\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ mit 14012 g/mol für alle *CpPC*-Katalysatoren weit über denen der Literatur. Die Spitzenreiter $[\text{L8-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ und $[\text{L8-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ produzieren sogar Polycaprolacton mit M_n -Werten bis zu 129.490.

Der Seltenerdmetall-Katalysator $[(\text{BPFPA})_2\text{Sm}(\text{hmds})(\text{dme})]$ von LINDER erzeugt kurzkettiges Polycaprolacton mit einer enorm breiten Molekulargewichtsverteilung von $\text{PD} = 45.31$. Durch die Zugabe von OPPh_3 als Moderator hingegen ist eine erheblich geringere Polydispersität von 1.71 zu beobachten. Über den Einsatz von *Constrained-Geometry*-Komplexen in der ROP von ϵ -Caprolacton ist bisher in der Literatur wenig bekannt. SE-Komplexe mit einem Heteroskorpionat-Liganden des Typs $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{HN}_2(\text{CH}_3)_2)_2\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{SE} = \text{Sc}, \text{Y}$), die im weiteren Sinne als *CG*-Komplexe bezeichnet werden kann, wurden bereits in ROP eingesetzt (Tabelle 3).^[57] Das System konnte Polycaprolacton zwar nur in unbefriedigenden Ausbeuten von 59-65%, jedoch mit einer engen Molekulargewichtsverteilung von $\text{PD} < 1.32$ herstellen.^[57]

Tabelle 3: Ergebnisse literaturbekannter, Cp-basierter Seltenerdmetall-Katalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton.

Katalysator	[CL]/[Kat.]	t/min	Ausbeute	M_n /g/mol	PD
 $\text{SE} = \text{Sc}^{[57]}$ $\text{SE} = \text{Y}^{[57]}$	200	5	65%	20.237	1.19
	200	10	59%	13.077	1.32
 [58]	500	420	89%	71.100	1.19
 [58]	500	420	92%	109.400	1.09
 [58]	500	300	88%	162.200	1.10

Des Weiteren werden prominente Metallocen-Komplexe der Seltenerdmetalle mit den neuen *CpPC*-Systemen verglichen (Tabelle 3). Es zeigt sich, dass die Ausbeuten für die erhaltenen Polymere in ähnlichen Bereichen liegen, wobei die Komplexe $[\text{L8-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ und $[\text{L10-CH}_2\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ die Literaturwerte sogar übertreffen ($> 95\%$). Zu den absoluten besten Cp-

basierten Katalysatoren gehören immer noch die robusten Metallocene der Seltenerdmetalle mit Methyl- oder Alkoxid-Coliganden. Obwohl beide Initiierungsmechanismen unterschiedlich verlaufen (siehe Kapitel 1.1), ließen sich ähnliche Polymerisationsergebnisse sowohl in Ausbeuten als auch in den Polydispersitäten ermitteln. Mit den sehr aktiven Katalysatorsystem $[(C_5H_5)_2Y(OMe)]_2$ ^[58] kann sowohl ein Polymer mit extrem hohem Molekulargewicht von $M_n = 162.200$ produziert werden als auch mit einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung.^[15,16,17]

Die Polymerproben wurden zusätzlich NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ untersucht. Sowohl im 1H -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für alle Polymerproben Signale detektiert, die denen der Literatur für Polycaprolacton entsprechen.^[59]

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Polycaprolacton polymerisiert durch $[L8-CH_2La(hmds)_2]$ ist exemplarisch in Abbildung 6 gezeigt. Das Signal bei $\delta_C = 173.5$ ppm lässt sich dem Carbonyl-C-Atom (**1**) zuordnen, während das sauerstoffgebundene C-Atom **6** bei $\delta_C = 64.1$ ppm gefunden wurde. Die Resonanzen der aliphatischen C-Atome des Polymer-Rückgrates befinden sich im Bereich von $\delta_C = 24.6$ bis 34.1 ppm.

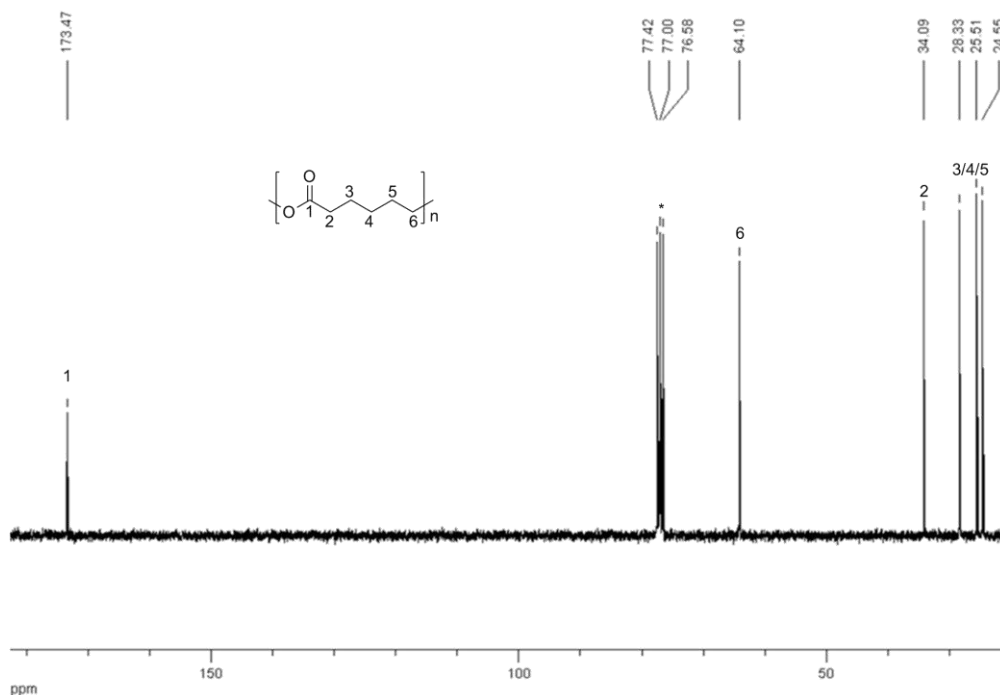


Abbildung 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von Polycaprolacton polymerisiert durch $[L8-CH_2La(hmds)_2]$ ($CDCl_3$, 62.5 MHz).

Die Polydispersitäten der mit $CpPC$ -Katalysatoren polymerisierten PCL-Proben liegen zwar nicht im Bereich, der für eine lebende Polymerisation definiert ist ($PD < 1.1$), dennoch lässt sich nicht ausschließen, dass die Polymerisation im Sinne einer lebenden Polymerisation abläuft. In allen Fällen zeigt sich, dass das Molekulargewicht höher ist, als es durch das Verhältnis von Katalysator zu Monomer erwartet wurde. In den literaturbekannten Versuchen wurden jeweils 150-200 Äquivalente Monomer auf ein Äquivalent Katalysator, in den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen 400 Äquivalente Monomer auf ein Äquivalent Katalysator eingesetzt.

Ein Indiz, aber keine Voraussetzung für eine lebende Polymerisation ist eine PD von 1.0, d.h. alle Ketten sind idealerweise aus einer gleichen Anzahl an Monomer-Einheiten an einer gleichzeitig gebildeten und konstanten Anzahl an katalytisch aktiven Zentren aufgebaut worden.

Literaturbekannte Systeme zeigen teilweise eine geringe Initiierungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Polymerisationsgeschwindigkeit, was sich in einer PD $\gg 1.1$ ausdrückt.^[30,31,32] Es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe eines Moderators wie OPPh_3 oder THF die Polymerisationsgeschwindigkeit soweit herabgesetzt wurde, dass entsprechende Polymere eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung besitzen.^[32]

Um festzustellen, ob es sich bei der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter Verwendung der neuen *CpPC*-Systeme um eine lebende Polymerisation handelt, wurde ϵ -Caprolacton in einem äquimolaren Verhältnis mit dem Katalysator umgesetzt. Sollte sich stöchiometrisch ein 1:1-Komplex bilden, würde dies zudem zur Aufklärung des Insertionsmechanismus führen. Ist dies nicht der Fall und es kommt zur Bildung von Polymer, liegt die Annahme nahe, dass auch bei diesen Systemen die Initiierungsgeschwindigkeit langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit ist.

Es wurde ein Versuch mit Komplex $[\mathbf{L8-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ und einem Äquivalent Monomer im NMR-Maßstab in C_6D_6 durchgeführt. Vergleichsspektren von ϵ -Caprolacton und Polycaprolacton wurden ebenfalls in C_6D_6 aufgenommen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der stöchiometrischen Umsetzung ist dem ^{13}C -NMR-Spektren des Monomers und des Polymers in Abbildung 7 gegenüber gestellt..

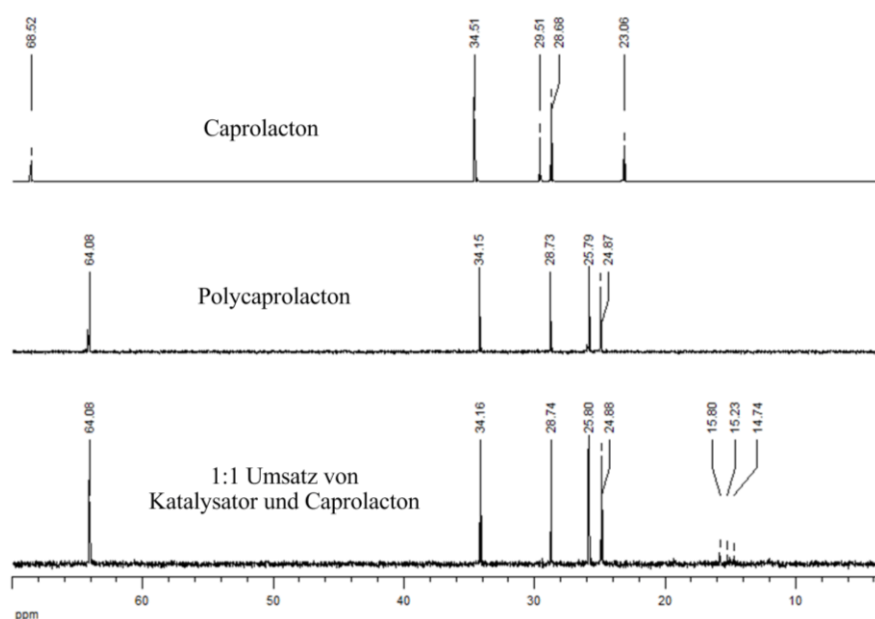


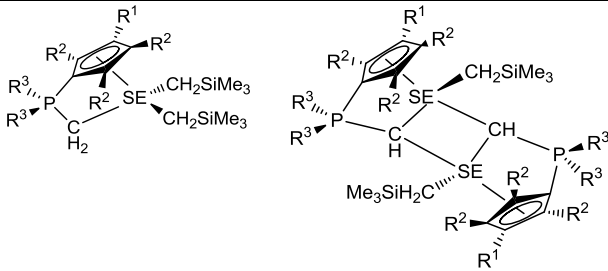
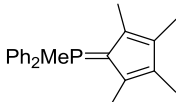
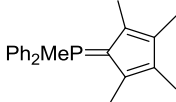
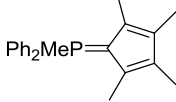
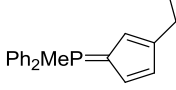
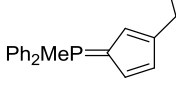
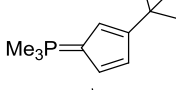
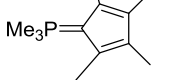
Abbildung 7: ^{13}C -NMR-Spektren von ϵ -Caprolacton, Polycaprolacton und dem 1:1-Experiment (C_6D_6 , 62.5 MHz).

Es lässt sich beobachten, dass die Signale denen für Polycaprolacton entsprechen. Die Signale für den *CpPC*-Liganden lassen sich nur relativ schwach detektieren, obwohl ein äquimolares Verhältnis erwartet wurde. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit viel höher ist als die Initiierungsgeschwindigkeit, sodass die Aufklärung des Initiierungsmechanismus per NMR-Spektroskopie auf diesem Weg schwer möglich ist

3 Ergebnisse der Isoprenpolymerisation

Die neuen *CpPC*-Alkylverbindungen der Seltenerdmetalle wurden auf ihre Aktivität in der Isoprenpolymerisation getestet. Da die Dialkyl-Verbindungen des Typs [**LX-CH₂SE(CH₂SiMe₃)₂**] (X = 8-11; SE = Sm, Y) in Lösung zu den Alkyl-Alkyliden-Verbindungen des Typs [**LX-CHSE(CH₂SiMe₃)**] (X = 8-11; SE = Sm, Y) reagieren, wurden die Präkatalysatoren *in situ* erzeugt, um die Bildung der Alkyl-Alkyliden-Spezies möglichst zu unterdrücken. Die Reaktionsgeschwindigkeit korreliert dabei mit der Größe des Seltenerdmetalls (Kapitel II, 4.4.2). Per ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde die quantitative Zusammensetzung der beiden möglichen Spezies ermittelt. Die zum Zeitpunkt kurz vor der Isoprenpolymerisation erhaltenen Verhältnisse sind in Tabelle 4 abgebildet.

Tabelle 4: ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt das Verhältnis von SE-Alkyl zu SE-Alkyliden-Verbindung direkt nach Zusammengeben der Reaktanden in Benzol vor Zugabe von Isopren (R¹ = *t*Bu, Me; R² = H, Me; R³ = Me, Ph).

Reaktanten			
	+ [Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) _{2.5}]	90%	10%
	+ [Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	38%	62%
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--
	+ [Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) _{2.5}]	95%	5%
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--

Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu denen üblicher seltenerdmetallkatalysierter Polymerisationen von Isopren gewählt.^[60] Als Lösungsmittel wurde C₆H₅Cl verwendet und

die Präkatalysatorkonzentration betrug 0.1 mol%. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 8 dargestellt. Wichtig ist an dieser Stelle die Reihenfolge bei der Zugabe der Komponenten. Zunächst wurde das Monomer (1000 eq), daraufhin ein Äquivalent $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ und direkt im Anschluss ein Überschuss Tri-*iso*-butylaluminium (TIBAL) in Toluol (11.6 eq) hinzugespritzt. Die Reaktion wurde nach 24 h Rühren bei RT durch Zugabe von salzsaurer Methanol-Lösung beendet.

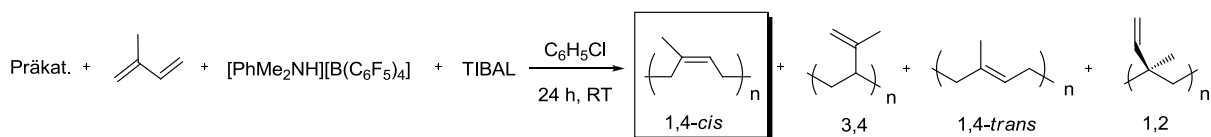


Abbildung 8: Darstellung von Polyisopren.

Die Mikrostruktur des Polymers kann durch IR-Spektroskopie,^[61] ^1H -NMR-Spektroskopie^[62] oder auch ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[60] bestimmt werden. Aufgrund der geringen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops und sehr langen Relaxationszeiten der Kerne, ist eine quantitative Analyse über ^{13}C -NMR-Spektroskopie jedoch extrem zeitaufwendig. Aus diesem Grund wurde auf die Methode der ^1H -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen, die standardmäßig in der Literatur verwendet wird. Für die Auswertung werden die Signale der sp^2 -gebundenen Methyl-Gruppe eines jeden Isomers herangezogen (Abbildung 9). Zwar ist eine quantitative Aussage prinzipiell sehr gut möglich, jedoch kommt es aufgrund des kleineren Messfensters in der ^1H -NMR-Spektroskopie oft zu Überlagerungen der Signale, deren Integralverhältnisse exakt bestimmt werden sollen. Mittels Linienformanalyse wurden die Integralverhältnisse der einzelnen Signale relativ genau erhalten, wodurch die Zusammensetzung der Isomere bestimmt wurde.

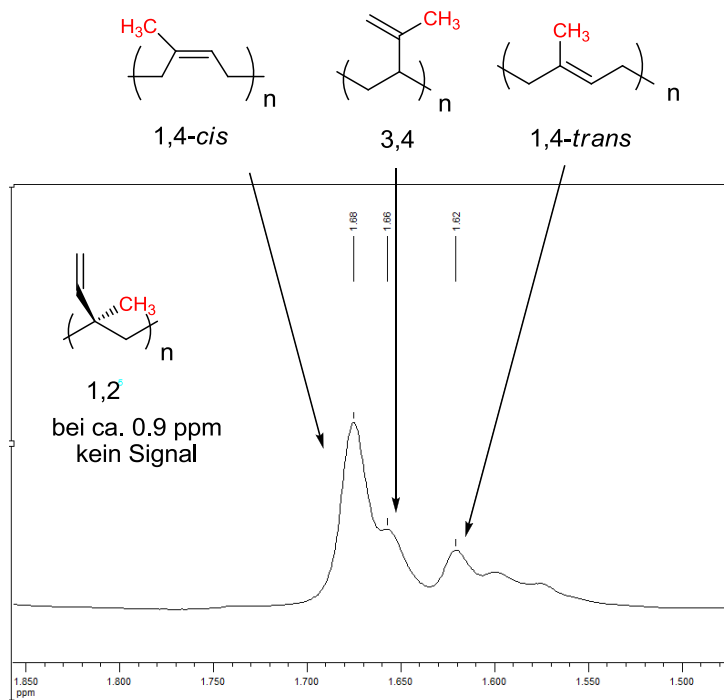


Abbildung 9: Ausschnitt eines ^1H -NMR-Spektrums einer Polyisoprenprobe (CDCl_3 , 300.1 MHz).

Die mittels dieser Methode bestimmten Anteile der Isomere sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation.

Präkatalysator	Ausbeute	1,4- cis/%	3,4/%	1,4- trans/%	1,2/%
[L10-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂] ohne Borat, ohne TIBAL	0%	---	---	---	---
[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]	100%	16	84	-	-
[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]	100%	57	21	22	-
[L8-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]	4.1%	29	31	40	-
[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]	96.3%	81	19	-	-
[L10-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]	100%	82	18		-
[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]	13.2%	80	12	8	-
[L11-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]	5.9%	52	26	22	-
[Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	61	21	18	-
[Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	100%	61	20	19	-
[Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	100%	70	16	14	-

* Die Mikrostruktur des Polyisoprens wurde *via* ¹H-NMR-Spektroskopie analog zur Literatur bestimmt.^[62]

Zunächst lässt sich feststellen, dass alle *CpPC*-Komplexe als Einkomponenten-Systeme ohne die Zugabe eines Co-Katalysators in der Isoprenpolymerisation nicht aktiv sind. Durch Aktivierung mit [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄] und Tri-*iso*-butylaluminium in der zuvor erwähnten Reihenfolge, lässt sich mit allen getesteten *CpPC*-Katalysatoren Polymer erhalten. Bis auf vereinzelte Ausnahmen konnten sehr gute Ausbeuten von > 96% erhalten werden. Mit > 80% 1,4-*cis*-Anteil zeigen die Polymere, die durch die Scandium-Komplexe [**L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂**], [**L10-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂**] und [**L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂**] dargestellt wurden, eine Ähnlichkeit in der Mikrostruktur zu Naturkautschuk (>98% 1,4-*cis*-Polyisopren). Auffällig ist hierbei, dass der einzige Katalysator, der 3,4-Polyisopren mit einem ungewöhnlich hohen Anteil von 84% dargestellt hat, zum Zeitpunkt der Reaktion zum größten Anteil als Alkyl-Alkyliden [**L9-CHSm(CH₂SiMe₃)**] vorliegt. Somit lässt sich vermuten, dass eine selektive Darstellung von 3,4-Polyisopren durch die neuartigen Systeme des Typs [**LX-CHSE(CH₂SiMe₃)**] und eine Darstellung von 1,4-*cis*-Polyisopren unter Verwendung von [**LX-CH₂SE(CH₂SiMe₃)₂**] ermöglicht wird. Die Mikrostruktur lässt sich unter Verwendung der neuen *CpPC*-Liganden, je nachdem, ob der Ligand als anionischer oder dianionischer Ligand im SE-Komplex fungiert, offenbar kontrollieren. Des Weiteren wurden erstmals die literaturbekannten homoleptischen Monosyl-Komplexverbindungen der Seltenerdmetalle Scandium, Yttrium und Samarium in der Isoprenpolymerisation getestet. Alle drei Verbindungen produzieren Polymere mit einer Zusammensetzung von 61-70% 1,4-*cis* und mehr als 14% 1,4-*trans*- und 3,4-Anteil. Damit zeigt sich, dass das hier vorgestellte *CpPC*-Ligandenregime einen Einfluss auf die Selektivität nimmt.

Mit allen Polymerproben wurden DSC- und GPC-Messungen durchgeführt. Die daraus ermittelten Glastemperaturen und Molekulargewichte sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Katalytische Anwendungen

Zuvor wurde das thermische Verhalten der Polymerproben *via* TGA untersucht. Vor der Durchführung einer DSC ist eine TGA-Messung unerlässlich, um sicherzustellen dass die Probe im Messbereich der DSC stabil ist. Bei der Zersetzen im DSC-Ofen kann es zu Ungenauigkeiten in der Messung und im Extremfall auch zu Beschädigungen des DSC-Gerätes kommen. In Abbildung 10 sind die TGA-Spektren aller Polyisoprenproben dargestellt. Es zeigt sich kein signifikanter Abbau, sondern erst zwischen 390°C und 450°C die Zersetzung der Probe.

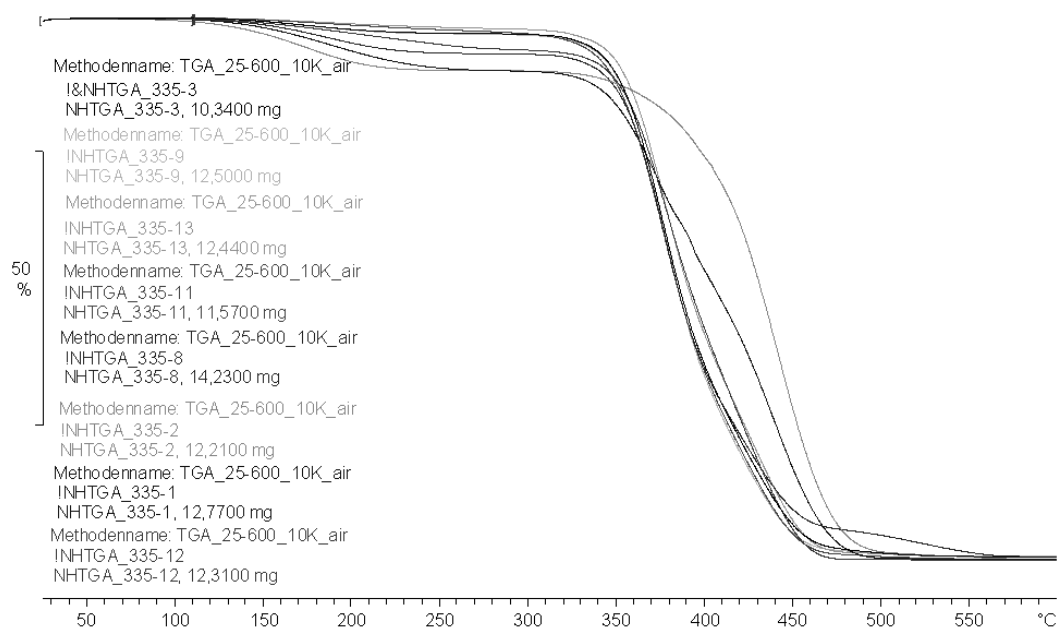


Abbildung 10: TGA-Spektren der Polyisoprenproben.

In Abbildung 11 ist beispielhaft ein DSC-Spektrum einer Polyisoprenprobe abgebildet.

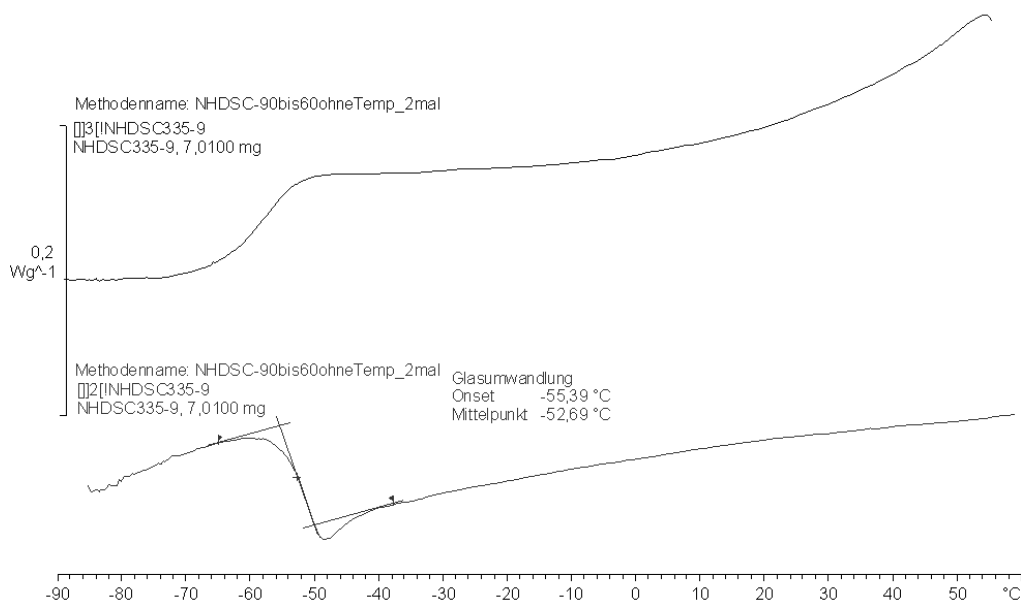


Abbildung 11: DSC-Spektrum der Polyisoprenprobe, dargestellt unter Verwendung des Präkatalysators $[\text{L10-CH}_2\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$.

Durch DSC kann man Glas- und Kristallisationspunkte wie auch Schmelzbereiche bestimmen. Ein Tiegel mit der Polymerprobe und ein Referenztiegel werden zusammen in einem Ofen mit konstanter Heizrate erwärmt und man misst den Temperaturunterschied ΔT der Tiegel in Abhängigkeit der Temperatur (Wärmestrom-DSC). Bei Kristallisationsvorgängen handelt es sich um einen exothermen Vorgang, bei Schmelzvorgängen hingegen um einen endothermen Vorgang. Diese beiden Fälle lassen sich bei Polyisopren im Temperaturbereich von -90°C bis 50°C nicht beobachten. Hier tritt eine Stufe im Diagramm auf, und die Glas temperatur bildet deren Wendepunkt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation.

Präkatalysator	$M_w/\text{g/mol}$	PD	Glas temperatur
[L9-CHSm(CH ₂ SiMe ₃)]**	nicht bestimmbar	-	+6.3°C
[L9-CH ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂]*	>600.000	-	-51.1°C
[L8-CH ₂ Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂]**	nicht bestimmbar	-	n. bestimmt
[L9-CH ₂ Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂]*	>600.000	-	-50.8°C
[L10-CH ₂ Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂]**	nicht bestimmbar	-	-52.7°C
[L11-CH ₂ Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₂]*	>600.000	-	-57.6°C
[L11-CH ₂ Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂]	70.400	2.6	n. bestimmt
[Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]***	ca. 60.000	-	-51.3°C
[Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]***	ca. 75.000	-	-53.5°C
[Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	367.700	3.1	-56.0°C
Naturkautschuk ^[63,64]	$3\cdot 10^6$	3-10	-68.0°C

*Molekulargewicht so groß, dass es sich im Ausschlussvolumen befindet (größer 10^6), M_w lässt sich nicht genau ermitteln.

**Proben lösen sich schlecht in THF bzw. lassen sich nicht vollständig durch den Spritzenfilter drücken.

*** Kurve besitzt mehr als ein Maximum (bimodale Verteilung).

Hier zeigt sich der Trend auf, dass alle Polymerproben, die durch Alkyl-Komplexe des Typs [LX-CH₂SE(CH₂SiMe₃)₂] dargestellt wurden, eine Glas temperatur zeigen, die im Bereich von -56.0 bis -51.1°C variiert. Die einzige Probe mit einem Glaspunkt von 6.3°C entspricht dem Polymer mit einem Anteil von 83.6% des 3,4-Isomers, welches durch den Alkyl-Alkyliden-Präkatalysator [L9-CHSm(CH₂SiMe₃)] dargestellt wurde. Es konnte bereits gezeigt werden, dass Polyisopren mit einem 3,4-Anteil von 88% eine Glas temperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ besitzt.^[65] Polyisopren mit einem 3,4-Anteil $>98\%$ besitzt eine Glas temperatur im Bereich von $35\text{--}43^{\circ}\text{C}$.^[65]

Überraschend erscheint jedoch das Ergebnis der GPC-Messungen. Zwar lassen sich für [L11-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂] und [Sm(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] Molekulargewichte im erwarteten Bereich von 70.400 und 367.700 ermitteln, jedoch konnten für die anderen Proben unter den gegebenen Messbedingungen keine exakten Werte für M_w ermittelt werden. Aufgrund dieser Tatsache wurden nur zwei Werte für die Polydispersität bestimmt. Im Vergleich mit Naturkautschuk und synthetischem Polyisopren, welches metallkatalysiert dargestellt wurde, liegen die Werte für [L11-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂] und [Sm(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] mit PD = 2.6 und 3.1 im erwarteten Bereich.^[42,63,64,60]

In drei Fällen konnten die Polymerproben für die Messung nicht ausreichend in THF gelöst werden. Dieses Indiz deutet bereits auf ein sehr hohes Molekulargewicht hin. Eine Messung der Lösung des Polymers würde ein verfälschtes Ergebnis liefern, da die langkettigen Moleküle nicht in die Messung mit einbezogen werden. Somit konnten keine Werte für die Molekulargewichte und deren Verteilung für die Polymere ermittelt werden, die durch **[L9-CHSm(CH₂SiMe₃)]**, **[L8-CHSc(CH₂SiMe₃)]** und **[L10-CHSc(CH₂SiMe₃)]** hergestellt wurden. Für die Polymerproben, die unter Verwendung der Katalysatoren **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]**, **[L9-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** und **[L11-CH₂Sc(CH₂SiMe₃)₂]** synthetisiert wurden, lassen sich ebenfalls keine exakten Werte bestimmen, da in diesen Fällen die Molekulargewichte so hoch liegen, dass sich ein Teil der Polymerketten im Ausschlussvolumen befindet. Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Molekulargewichte $M_w > 600.000$ sind. Naturkautschuk besitzt ebenfalls hohe Molmassen von $M_n = 3-5 \times 10^5$ g/mol und eine breite Molmassenverteilung im Bereich von $PD = 3-10$.^[63,64] Die analytischen Daten von Polyisopren ermittelt durch DSC, TGA, GPC und NMR-Spektroskopie liegen in allen Bereichen nahe denen für 1,4-*cis*-Polyisopren (Naturkautschuk).

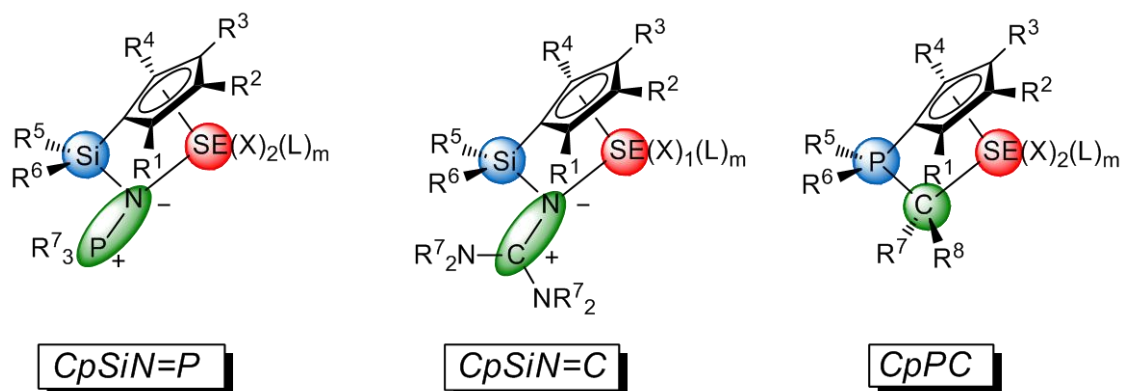
4 Literatur

- [1] G.A. Molander, J.A.C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161-2185.
- [2] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091-8103.
- [3] G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 243-296.
- [4] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3114-3121.
- [5] J. Okuda, T. Eberle, „Half-Sandwich Complexes as Metallocene Analogs“ in: *Metallocenes*, Vol. I, Wiley-VCH, 415.
- [6] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953-1976.
- [7] A.C. Albertsson, I.K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466-1486.
- [8] M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87-133.
- [9] A.C. Albertsson, I.K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 157, 1-40.
- [10] F.J. van Natta, J.W. Hill, W.H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 455-457.
- [11] a) E.M. Filachione, C.H. Fischer, US 2396994, **1946**. b) E.M. Filachione, C.H. Fischer, US 2447693, **1948**. a) B. Buchholz, DE 4005415, **1991**. c) Y. Yoshida, M. Miyamoto, S. Obuchi, K. Ikeda, M. Ohta, EP 0710684, **1996**.
- [12] S.J. McLain, N.E. Drysdale, WO 9105001, **1991**.
- [13] S.J. McLain, N.E. Drysdale, *Polym. Prep.* **1992**, 33, 174-175.
- [14] S.J. McLain, T.M. Ford, N.E. Drysdale, *Polym. Prep.* **1992**, 33, 463-464.
- [15] W.M. Stevels, M.J.K. Ankone, P.J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, 29, 6132-6138.
- [16] W.M. Stevels, M.J.K. Ankone, P.J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, 29, 8269-8303.
- [17] E. Martin, P. Dubois, R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, 33, 1530-1535.
- [18] Y. Shen, Z. Shen, Y. Zhang, K. Yao, *Macromolecules* **1996**, 29, 3441-3446.
- [19] L. Zhang, C. Yu, Z. Shen, *Polymer Bulletin* **2003**, 51, 47-53.
- [20] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865-986.
- [21] G.A. Molander, J.A.C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161-2185.
- [22] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091-8103.
- [23] M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, 29, 1798-1806.
- [24] H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1745-1767.
- [25] I. Palard, A. Soum, S.M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4054-4062.
- [26] L. Zhang, Y. Niu, Y. Wang, P. Wang, L. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287, 1-4.
- [27] J. Ling, Z.Q. Shen, Q.H. Huang, *Macromolecules* **2001**, 34, 7613-7616.
- [28] J. Liu, J. Ling, X. Li, Z. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 300, 59-64.
- [29] S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, *J. Appl. Polymer Sci.* **1998**, 73, 1669-1674.
- [30] K. Dehnicke, A. Greiner, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1389-1392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1340-1354.
- [31] P. Ravi, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2641-2647.
- [32] T. Linder, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [33] a) P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero, *Macromolecules* **1999**, 32, 4735-4737. b) Z.Y. Zhong, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, 34, 3863-3868. c) Z.Y. Zhong, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2001**, 46, 51-57.
- [34] a) P. Dubois, N. Ropson, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, 29, 1965-1975. b) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1998**, 31, 2114-2122. c) J. Lewinski, P. Horeglad, K. Wojcik, I. Justyniak, *Organometallics* **2005**, 24, 4588-4593. d) P.L. Hornmiron, E. Marshall, V.C. Gibson, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2688-2689. e) K. Majerska, A. Duda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1026-1027.
- [35] a) M. Ryner, A. Finne, A.C. Albertsson, H.R. Kricheldorf, *Macromolecules* **2001**, 34, 7281-7287. b) M. Ryner, K. Stridsberg, A.C. Albertsson, H. Schenck, M. Svensson, *Macromolecules* **2001**, 34, 3877-3881. c) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 7359-7370. c) H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders,

- A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 702-709. d) H.R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4723-4742.
- [36] J. Okuda, I.L. Rushkin, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5530-5532. b) H.R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, *21*, 286-293.
- [37] M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484-3504.
- [38] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4 ed.; John Wiley & sons Inc; Vol. 9, **2004**.
- [39] R. E. Kirk, J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of chemical technology*, Bd. 9, Wiley, **1998**.
- [40] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, Rubber Compounding, Wiley, 614-615.
- [41] M.M.F. Al-Jarrah, R.L. Apikian, E. Ahmed, *Polymer Bulletin* **1984**, *12*, 433-436.
- [42] Z. Shen, J. Quyang, F. Wang, Z. Hu, F. Yu, B. Qian, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 3345-3357.
- [43] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091-8103.
- [44] W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2324-2332.
- [45] Z. Hou, S. Kaita, Y. Wakatsuki, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 291-294.
- [46] S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718-725.
- [47] N. Frank, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [48] N.K. Hangaly, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg.
- [49] L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562-14563.
- [50] S. Arndt, K. Beckerle, P.M. Zeimentz, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7640-7644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473-7477.
- [51] Z. Jian, D. Cui, Z. Hou, X. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3022-3024.
- [52] D. Li, S. Li, D. Cui, X. Zhang, *Organometallics* **2010**, *29*, 2186-2193.
- [53] L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2682-2685; *Angew. Chem Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642-2645.
- [54] D. Baudry-Barbier, N. Andre, A. Dormond, C. Pardes, R. Richard, M. Visseaux, C.J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1721-1727.
- [55] M. Zimmermann, K.W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 787-790.
- [56] S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195-212.
- [57] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiolo, A. Lara-Sánchez, E. Martínez-Caballero, J. Tejada, L.F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, I. López-Solera, *Organometallics* **2008**, *27*, 976-983.
- [58] H. Yasuda, *Topics in Organometallic Chemistry* **1999**, *2*, S. 266.
- [59] A.J. Brandolini, D.D. Hills, *NMR spectra of Polymers & Polymer Additives* **2000**, Marcel Dekker, Inc., 363.
- [60] C. Doering, W.P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4255-4264.
- [61] F. Ciampelli, M.P. Lachi, M. Cambini, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1964**, *7*, 219-224.
- [62] P. Šimák, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *16/17*, 309-324.
- [63] K. Altgelt, G.V. Schulz, *Makromol. Chem.* **1959**, *6*, 209-219.
- [64] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie, Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, Hanser Verlag, **2006**, S. 64.
- [65] G. Du, Y. Wie, L. Ai, Y. Chen, Q. Xu, X. Liu, S. Zhang, Z. Hou, X. Li, *Organometallics* **2011**, *30*, 160-170.

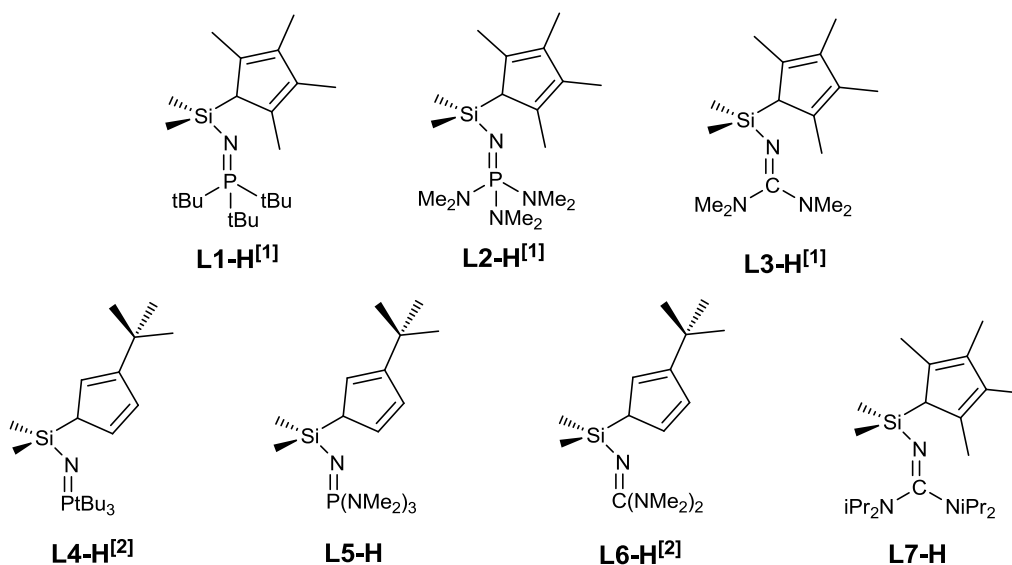
1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Struktur motive für *Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle und die Untersuchung der Effekte des Ligandendesigns auf die katalytische Aktivität in Polymerisationsreaktionen. In Kapitel I werden die Synthese und Charakterisierung von iminophosphoran(*CpSiNP*)- und guanidin-funktionalisierten(*CpSiNC*) Cyclopentadienyl-Liganden mit einem zusätzlichen extrem basischen Stickstoff-Donor beschrieben. Des Weiteren beschäftigt sich dieses Kapitel mit Syntheserouten zur Darstellung von *CpSiNP*- und *CpSiNC*-Seltenerdmetall(SE)-Komplexen. In Kapitel II werden erstmals Cyclopentadienyliden-phosphorane als Bausteine für diylidische *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe vorgestellt.



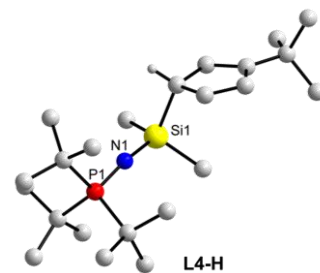
Kapitel I: Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazenen *CpSiNP* und -*N*-silylguanidine *CpSiNC*

Die Reihe der *CpSiNP*- und *CpSiNC*-Liganden (**L1-H** bis **L3-H**) aus der eigenen Diplomarbeit^[1] konnte um die *CpSiNP*-Liganden **L4-H** und **L5-H** und um die *CpSiNC*-Liganden **L6-H** und **L7-H** erweitert werden. **L4-H** und **L6-H** wurden erstmals in der Masterarbeit von STENNETT dargestellt.^[2]



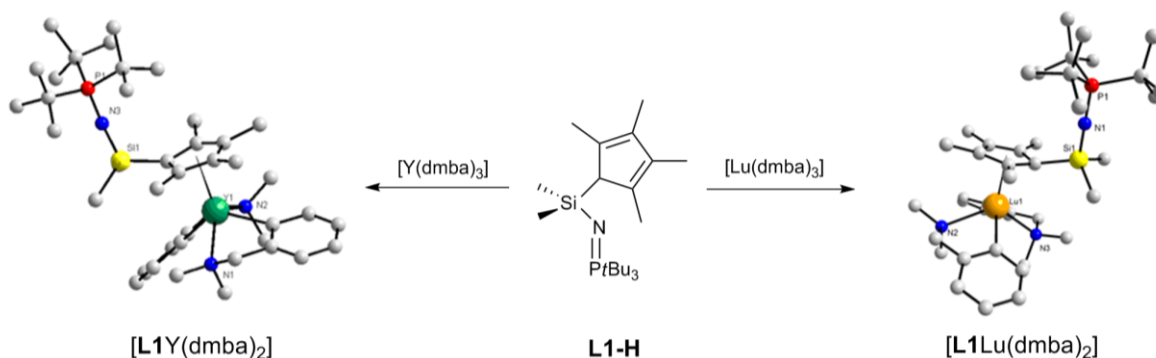
Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit konnte **L4-H** zusätzlich kristallographisch charakterisiert werden. Bei **L5-H**, **L6-H** und **L7-H** handelt es sich bei RT um Flüssigkeiten, die NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden konnten.

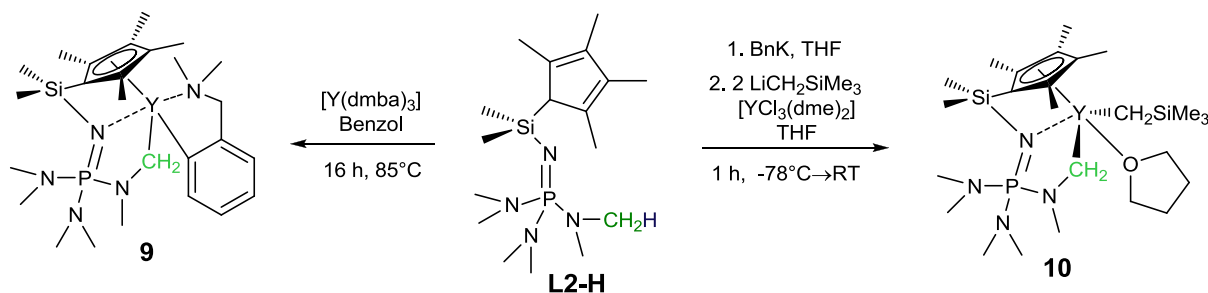


Die Ligandvorläufer **L1-H** bis **L7-H** lassen sich unerwarteterweise nicht mit gängigen reaktiven Metallkomplexen wie etwa homoleptischen Alkylen und Amiden von Metallen der Gruppe 4 und Amiden der Seltenerdmetalle metallieren. Dennoch konnte die Metallierung des Liganden **L2-H** durch Umsetzung mit $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)(dme)]$ zum gewünschten *CpSiNP*-Dialkyl-Komplex erreicht werden. Zudem wurde **L4-H** *in situ* in das Kaliumsalz **L4-K** überführt, welches mit $[YCl_3(dme)_2]$ und zwei Äquivalenten $LiCH_2SiMe_3$ zu $[L4Y(CH_2SiMe_3)_2]$ reagiert. Mehrere NMR-spektroskopische Indizien wie z.B. die schwache Entschirmung des P-Atoms sprechen jedoch gegen eine zusätzliche Koordination des N-Atoms der Iminophosphoran-Einheit.

Da beide Verbindungen sowohl stark luft- und hydrolyseempfindlich sind, als auch eine thermische Instabilität aufweisen, wurde **L1-H** des Weiteren unter Verwendung chelatstabilisierter, thermisch stabiler Trisaryl-Komplexe der Seltenerdmetalle $[SE(dmab)_3]$ (SE = Y, Lu) metalliert.



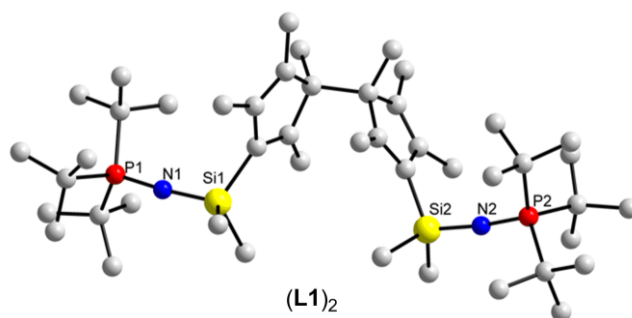
Die Komplexe $[L1Y(dmab)_2]$ und $[L1Lu(dmab)_2]$ konnten isoliert und durch NMR-Spektroskopie, Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Eine zusätzliche Koordination der Iminophosphoran-Funktionalität scheint aufgrund sterischer Aspekte zumindest in den hier vorgestellten Komplexen mit siebenfach koordiniertem Zentralatom nicht möglich zu sein. Die analoge Reaktion von **L2-H** mit $[Y(dmab)_3]$ lieferte unerwarteterweise das cyclometallierte Produkt **9** mit einem dianionischen (Methylaminomethylen)-Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen-Chelatliganden.



Eine Zwischenstufe wie $[\mathbf{L2Y}(\text{dm}ba)_2]$ wurde weder isoliert noch in ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen beobachtet. Des Weiteren wurde die Verbindung **10** durch die Umsetzung von **L2-K** mit $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ dargestellt. Auch hierbei handelt es sich um ein Produkt einer unerwarteten C-H-Aktivierung einer der NMe_2 -Gruppen des Liganden **L2-H**.

Versuche der Darstellung kationischer Spezies aus dem Aryl-Komplex $[\mathbf{L1Y}(\text{dm}ba)_2]$ unter Verwendung von perfluorierten Arylboraten führten zur Abspaltung von **L1-H** oder zur Spaltung der Si-N-Bindung des Liganden **L1-H**.

Während Versuche zur Darstellung von *CpSiNP*-Benzyl-Komplexen des Chroms in Produktgemischen resultierten, wurde in der Umsetzung von **L1-K** mit $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF eine unerwartete oxidative Dimerisierung des Ligandanions **L1⁻** zu $(\mathbf{L1})_2$ beobachtet. Diese und die anderen Nebenreaktionen führten dazu, dass sich die Dissertation im zweiten Teil einer neuen Ligandklasse widmete.

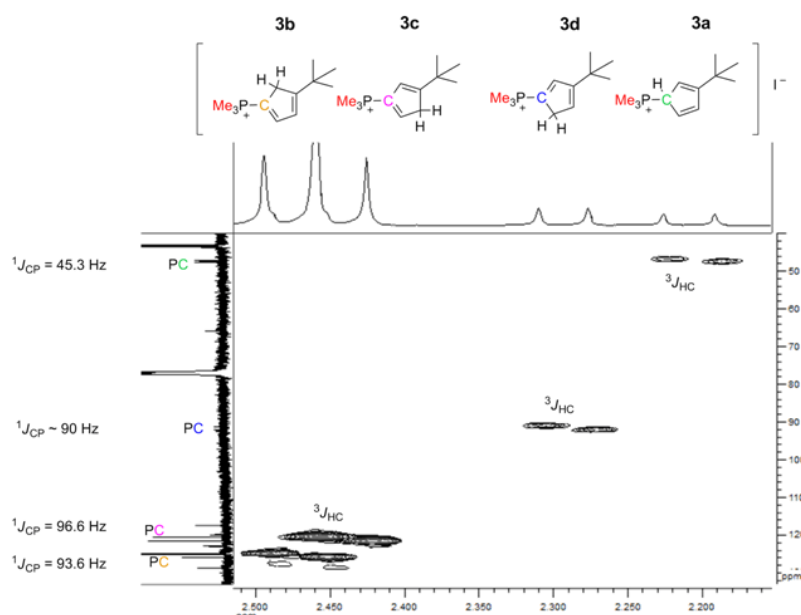


Kapitel II: Cyclopentadienyliden-phosphorane *CpPC*

In Kapitel II wird eine Reihe neuer Cyclopentadienyliden-phosphorane (*CpPC*) vorgestellt, die als bidentate Phosphoniumdiylid-Liganden mit einer Methylen-Einheit und einem Cyclopentadienyl-Rest als σ, π -Donoren binden können. Die neutralen Cyclopentadienyliden-phosphorane **L10-CH₃** und **L11-CH₃** sind zugänglich durch eine Dehydrohalogenierung der korrespondierenden Phosphonium-iodide **3** und **4** und lassen sich den erst kürzlich im eigenen Arbeitskreis entwickelten Neutralverbindungen **L8-CH₃**^[3] und **L9-CH₃**^[4] zur Seite stellen.

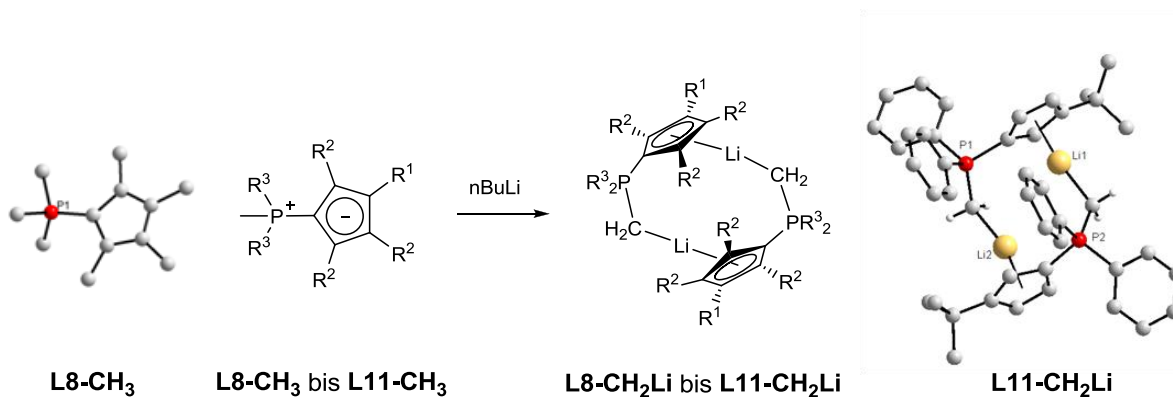
Die Phosphonium-iodide **1-4** existieren in einer Mischung aus Isomeren, die das Resultat einer [1,5]-prototropen Umlagerung sind. Die kinetischen und thermodynamischen Produkte konnten per 2D-NMR-Spektroskopie erstmalig identifiziert werden.

Ausgehend von **1-4** lassen sich die neuen Lithium-Phosphoniumdiylide **L8-CH₂Li** bis **L11-CH₂Li** in einer Eintopfsynthese mit



Zusammenfassung

zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ oder in einer Zwei-Stufen-Synthese über die Neutralverbindungen **L8-CH₃** bis **L11-CH₃** darstellen. Die Einkristallstrukturanalyse von **L11-CH₂Li** bestätigt eine dimere *head-to-tail*-Struktur, die das gute Löslichkeitsverhalten auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan begründet.



Das Koordinationsverhalten der neuen *CpPC*-Liganden in Lösung ist stark lösungsmittel-abhängig. Multikern-NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^7Li) offenbart, dass die dimere Struktur mit dem *CpPC*-Li-Kontaktenpaar auch in C_6D_6 -Lösung erhalten bleibt. In $\text{d}^8\text{-thf}$ dagegen werden solvensseparierte Ionen beobachtet.

Die Darstellung neuer *CpPC*-Komplexe der Seltenerdmetalle gelang über Addukte der Cyclopentadienyliden-phosphorane mit LEWIS-Säuren $[\text{SE}(\text{X})_3(\text{thf})_n]$ (**a**), über Amineliminierung mit $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ (**b**), über Salzeliminierung mit $[\text{SE}(\text{X})_3(\text{thf})_n]$ und PhLi (**c**) und über Alkaneliminierung mit $[\text{SE}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (**d**) (siehe folgendes Schema).

a) Adduktbildung

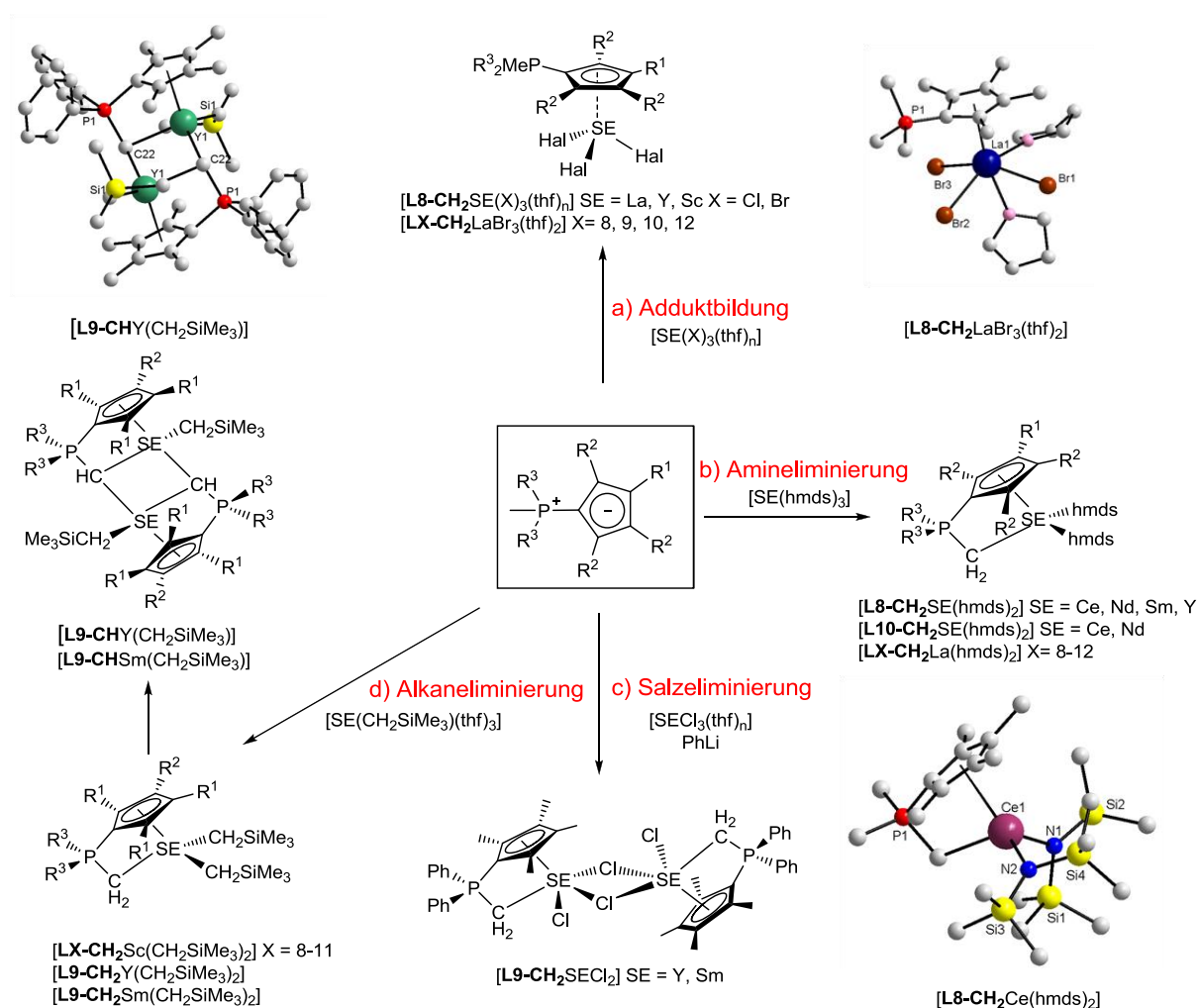
Das RAMIREZ-Ylid $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (**L13**) besitzt keine ausreichende Donorfähigkeit gegenüber Seltenerdhalogeniden um unter partieller Verdrängung von THF Halbsandwich-Komplexe des Typs $[\text{L13SE}(\text{X})_3(\text{thf})_2]$ ($\text{SE} = \text{La, Y}$; $\text{X} = \text{Br, Cl}$) zu bilden. Es konnte gezeigt werden, dass der elektronenreichste Ligand **L8-CH₃** hingegen Halbsandwich-Komplexe des Scandiums, Yttriums, und Lanthans bildet. Kristallographisch konnte die Struktur von $[\text{L8-CH}_3\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$ als erstes Beispiel eines zwitterionischen Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwich-Komplexes mit einem Seltenerdmetall aufgeklärt werden (vgl. Schema).

b) Amineliminierung

Amineliminierungsreaktionen der CH-aziden Liganden **L8-CH₃** bis **L12-CH₃** mit $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ führten erstmalig zu Cyclopentadienylphosphoniumdiylid-Komplexen (*CpPC*-Komplexe) der Seltenerdmetalle. In allen Komplexen des Typs $[\text{L8-CH}_2\text{SE}(\text{hmds})_2]$ ($\text{SE} = \text{La, Ce, Nd, Y}$) stellt die *CpPC*-Einheit einen bidentaten, anionischen Liganden dar, der neben dem Cp-Ring mit einer Methyleneinheit an das SE-Metallatom koordiniert, was durch Kristallstrukturanalysen und NMR-spektroskopisch bestätigt wurde (vgl. Schema).

Die planarchiralen *CpPC*-Komplexe $[\text{L10-CH}_2\text{SE}(\text{hmds})_2]$ ($\text{SE} = \text{La, Ce, Nd}$) konnten ebenfalls alle isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Kristallstrukturen von $[\text{L10-CH}_2\text{La}(\text{hmds})_2]$ und $[\text{L10-CH}_2\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ zeigen einen extrem kurzen $\text{SE-C}_{\text{SiMe}_3}$ -Abstand, der auf eine agostische Wechselwirkung schließen lässt.

Des Weiteren wurde das Ligandenregime am größten der Seltenerdmetall-Atome, dem Lanthan, vielseitig variiert, um elektronische und sterische Aspekte zu diskutieren. Die Komplexe $[\text{LX-CH}_2\text{La(hmds)}_2]$ ($\text{X} = 8-12$) wurden erhalten. $[\text{L11-CH}_2\text{La(hmds)}_2]$ konnte zusätzlich kristallographisch untersucht werden. Alle Komplexe sind nach Definition *Constrained-Geometry-Komplexe*.



c) Salzeliminierung

Salzeliminierungsreaktionen von $\text{L9-CH}_2\text{Li}$ mit SE-Halogeniden $[\text{SECl}_3(\text{thf})_n]$ (SE = Sc, Y, Sm; n = 2-3) in THF führten zu einer Mischung aus $[\text{L9-CH}_2\text{SECl}_2]$, $\text{L9-CH}_2\text{Li}$ und L9-CH_3 . In einer Eintropfsynthese ausgehend von L9-CH_3 und $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ in Toluol mit einem Äquivalent PhLi gelang schließlich die Darstellung der Verbindungen $[\text{L9-CH}_2\text{SECl}_2]$ (SE = Y, Sm).

d) Alkaneliminierung

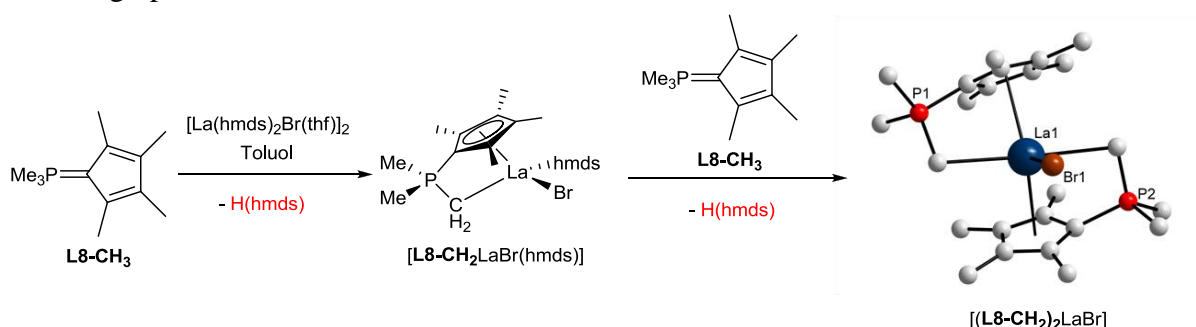
Alkaneliminierungsreaktionen mit $[\text{SE(CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ (SE = Sm, Y, Sc; n = 2-3) führen je nach Größe des Zentralatoms zu einfacher oder doppelter Deprotonierung des Phosphorylids L9-CH_3 . Kleine Kationen wie Scandium liefern lediglich die Dialkylverbindungen, große wie Samarium bereits nach 2 h quantitativ die Alkylidenverbindung, mittelgroße wie Yttrium liefern immer ein Gemisch beider Produkte.

Zusammenfassung

Die alkylidenartige Verbindung **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** konnte aus einer Mischung von **[L9-CH₂Y(CH₂SiMe₃)₂]**, **[L9-CHY(CH₂SiMe₃)]** und **L9-CH₃** auskristallisiert werden. Es lässt sich feststellen, dass die Koordinationsphäre des Yttriums durch Dimerisierung über die polare Alkylidenfunktion zum Dimetallacyclobutanring abgesättigt wurde (vgl. Schema).

Umsetzungen der Dialkyle **[L9-CH₂SE(CH₂SiMe₃)₂]** (SE = Y, Sc) mit der BRØNSTEDT-Säure **[HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]** liefern NMR-spektroskopischen Befunden zufolge die kationischen Spezies **[L9-CH₂SE(CH₂SiMe₃)][B(C₆F₅)₄]** (SE = Y, Sc).

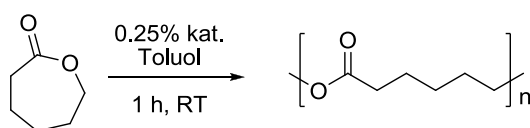
Amineliminierungsreaktionen mit dem neuentwickelten Präkursorkomplex **[LaBr(hmds)₂(thf)]** führten zu den gemischt substituierten Verbindungen des Typs **[LX-CH₂LaBr(hmds)]** (X = 8, 9). Durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten **L8-CH₃** mit **[LaBr(hmds)₂(thf)]** wurde die metallocenartige Verbindung des *CpPC*-Systems **[(L8-CH₂)₂LaBr]** isoliert und kristallographisch charakterisiert.



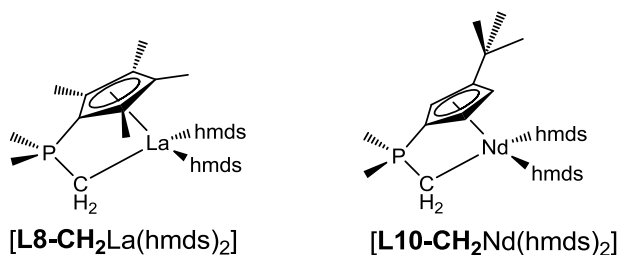
In abschließenden Arbeiten konnten *CpPC*-Benzyl-Komplexe des Typs **[LX-CH₂Y(CH₂Ph)₂]** (X = 8-11) NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. In Lösung reagieren die Produkte innerhalb von wenigen Stunden auf analogem Wege wie die Alkyl-Spezies des Yttriums zu den korrespondierenden alkylidenartigen Verbindungen der allgemeinen Schreibweise **[LX-CHY(CH₂Ph)]₂** (X = 8-11).

Kapitel III: Katalytische Anwendung

Die neuen *CpPC*-Amido-Komplexe **[LX-CH₂SE(hmds)₂]** (SE = La, Ce, Nd, Sm, Y; X = 8, 10) sind in der Lage, ϵ -Caprolacton ringöffnend zu polymerisieren.



Bei **[L8-CH₂La(hmds)₂]** und **[L10-CH₂Nd(hmds)₂]** handelt es sich um die Spitzenreiter der *CpPC*-Katalysatoren.



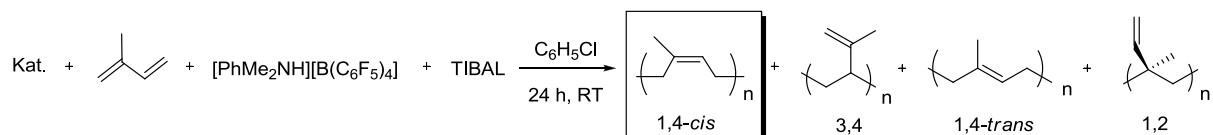
M_n : 129.490 g/mol
Ausbeute: 99%
PD: 1.97

113.319 g/mol
95%
1.88

Sowohl die mittleren Molekulargewichte \bar{M}_n als auch die Ausbeuten von Polycaprolacton sind vergleichbar mit denen für die Polymere, die durch die literaturbekannten Katalysatoren $[(C_5H_5)_2Y(OMe)]_2$ ^[5] und $[(C_5Me_5)_2SmMe(thf)]$ produziert wurden.^[5] Damit übertreffen diese beiden neuen Systeme in ihrer Fähigkeit als Katalysator für die ROP von CL die homoleptische Verbindung $[Sm(hmds)_3]$, die Polymere mit einer Polydispersität (PD) von 2.6 und einem \bar{M}_n von 27.200 g/mol darstellt.^[6]

Durch eine stöchiometrische Umsetzung des Katalysators $[L8-CH_2La(hmds)_2]$ mit ϵ -Caprolacton konnte festgestellt werden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit viel höher ist als die Initiierungsgeschwindigkeit, sodass die Aufklärung des Insertionsmechanismus per NMR-Spektroskopie nicht möglich war. Damit lässt sich auch erklären, dass die PD der Polymere, die durch *CpPC*-Katalysatoren hergestellt wurden, nicht im Bereich liegen wie es für eine lebende Polymerisation definiert ist ($PD < 1.1$).

Die neuen *CpPC*-Alkyl-Komplexe des Typs $[LX-CH_2SE(CH_2SiMe_3)_2]$ bzw. Alkyl-Alkyliden des Typs $[LX-CHSE(CH_2SiMe_3)_2]$ zeigen ihre katalytischen Fähigkeiten in der Isoprenpolymerisation. Während sich für alle Katalysatoren, deren Dialkylverbindung in Lösung dominiert, eine Mikrostruktur des Polymers mit einem großen 1,4-*cis*-Anteil per ¹H-NMR bestimmen lässt, wird für die Polymerprobe des dinuklearen Komplexes $[L10-CHSm(CH_2SiMe_3)_2]$ ein großer Anteil des 3,4-Isomers gefunden.



Die durch DSC ermittelten Glaspunkte der Polyisoprenproben liegen mit Ausnahme einer Probe alle mit Werten von -56.0 bis -51.1°C nahe an dem Wert für T_G von 1,4-*cis*-Polyisopren (Naturkautschuk) mit -68°C.^[7,8] Die einzige Probe mit einem Glaspunkt von 6.3°C entspricht dem Polymer mit einem hohen Anteil des 3,4-Isomers, welches durch den Alkyl-Alkyliden-Präkatalysator $[L9-CHSm(CH_2SiMe_3)]$ dargestellt wurde. Letztlich lässt sich sagen, dass alle Polymere außerordentlich lange Kettenlängen aufweisen, die meist mittlere Molekulargewichte > 600.000 g/mol besitzen und damit im Bereich von dem mittleren Molekulargewicht von Naturkautschuk liegen.

Die im zweiten Teil dieser Arbeit erst in Anfängen erschlossene Klasse der diylidischen *CpPC-Constrained-Geometry*-Komplexe bietet nicht nur aufgrund der Ergebnisse in der Polymerisationskatalyse viel Entwicklungspotential.

[1] N.S. Hillesheim, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**.

[2] T. Stennett, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.

[3] B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Artikel in Arbeit* **2011**.

[4] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.

[5] H. Yasuda, *Topics in Organometallic Chemistry* **1999**, 2, S. 266.

[6] S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, *J. Appl. Polymer Sci.* **1998**, 73, 1669-1674.

[7] K. Altgelt, G.V. Schulz, *Makromol. Chem.* **1959**, 6, 209-219.

[8] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie, Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, Hanser Verlag, **2006**, S. 64.

Inhalt

Experimenteller Teil	186
1 Allgemeine Arbeitstechnik	186
1.1 Lösungsmittel, Reagenzien, Ausgangsverbindungen	186
1.2 Chromatographie	186
1.2.1 Dünnschichtchromatographie	186
1.2.2 Säulenchromatographie	187
1.3 Analytische und spektroskopische Methoden	187
1.3.1 Kernresonanzspektroskopie	187
1.3.2 Infrarotspektroskopie	188
1.3.3 Elementaranalysen	188
1.3.4 Massenspektrometrie	188
1.3.5 Kristallstrukturanalysen	189
1.3.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	189
1.3.7 Gelpermeations-Chromatographie (GPC)	189
2 Modifizierte Literatursynthesen	191
2.1 Darstellung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetra-iso-propylthioharnstoff ^d	191
2.2 Darstellung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetra-iso-propylguanidin	191
2.3 Darstellung von Tri-tert-butylphosphanoxid	192
3 Darstellung neuer Seltenerdmetallpräkursoren	192
3.1 Darstellung von $[YCl_3(OTfBu_3)_2]$	192
3.2 Darstellung von $[YCl_3(OTfBu_3)_2(H_2O)]$	193
3.3 Darstellung von $[YCl(hmds)_2(thf)]_2$	193
3.4 Darstellung von $[ScCl(hmds)_2(thf)]$	193
3.5 Darstellung von $[LaBr(hmds)_2(thf)]_2$ aus $[LaBr_3(dme)_2]_2$	194
3.6 Darstellung von $[LaBr(hmds)_2(thf)]_2$ aus $[LaBr_3(thf)_3]$	194
3.7 Versuche zur Darstellung von neuen Seltenerdpräkursoren	195
3.7.1 Versuch zur Darstellung von $[YCl_3(NEt_3)_x]$	195
3.7.2 Versuch zur Darstellung von $[YCl_3(nBu_2O)_x]$	195
3.7.3 Versuch zur Darstellung von $[YCl_3(tmeda)_x]$	195
4 CpSiN=C- und CpSiN=P-Liganden	195
4.1 Darstellung von (<i>N,N,N',N'</i> -Tetra-iso-propyl)-[dimethyl-(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-guanidin	196
4.2 Darstellung von (Tri-tert-butyl)-[dimethyl-(3-(tert-butyl)-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-phosphazenen	197
4.3 Darstellung von (Tris-dimethylamino)-[dimethyl-(3-(tert-butyl)-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-phosphazenen	197

4.4	Darstellung von (N,N,N',N'-Tetramethyl)-[dimethyl-(3-(tert-butyl)-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-guanidin.....	198
5	Komplexsynthesen der Cyclopentadienyl-N-silylguanidin- und Cyclopentadienyl-N-silylphosphazenen-Liganden.....	199
5.1	Darstellung von $[(C_5H_3tBuSiMe_2NPtBu_3)Y(CH_2SiMe_3)_2]$	199
5.2	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Y(CH_2SiMe_3)_2]$ im NMR-Maßstab.....	200
5.3	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2(NMeCH_2))Y(CH_2SiMe_3)(thf)]$	200
5.4	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2(NMeCH_2))Y(dmba)]$	201
5.5	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Y(dmba)_2]$	202
5.6	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Lu(dmba)_2]$	203
5.7	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Y(tmba)Cl]$	204
5.8	Versuche zur Darstellung von CpSiNP- und CpSiNC-Aryl-Komplexen der Seltenerden.....	205
5.8.1	Versuch zur Darstellung von $[(C_5H_3tBuSiMe_2NPtBu_3)Y(dmba)_2]$	205
5.8.2	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Yb(dmba)_2]$	205
5.8.3	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NiPr_2)_2)Y(dmba)_2]$	206
5.8.4	Versuch der Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Lu(tmba)Cl]$	206
5.9	Versuche zur Darstellung von CpSiN=P- und CpSiN=C-Constrained-Geometry-Komplexen der Seltenerden.....	207
5.9.1	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NMe_2)_2)Y(CH_2SiMe_3)_2]$	207
5.9.2	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NiPr_2)_2)Y(CH_2SiMe_3)_2]$	209
5.9.3	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NMe_2)_2)Y(hmds)_2]$	210
5.9.4	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Sm(hmds)_2]$	210
5.9.5	Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)La(hmds)_2]$	211
5.9.6	Versuche zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)YCl_2]$	211
5.10	Reaktivitätsstudien mit $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Y(dmba)_2]$	212
5.10.1	Versuch zur Darstellung kationischer Spezies im NMR-Maßstab.....	212
5.10.2	Versuch zur Darstellung von CpSiNP-Amido-Komplexen.....	213
5.11	Versuche zur Darstellung von Constrained-Geometry-Komplexen des Chroms.....	213
5.11.1	Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Cr(CH_2Ph)_2]$	213
5.11.2	Darstellung von $(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)_2$	214
6	Cyclopentadienyliden-phosphorane	215
6.1	Darstellung von Cyclopentadienyliden-Phosphoniumiodiden $(C_5R^1R^2_3HPMeR^3_2)I$ ($R^1 = tBu, Me; R^2 = H, Me; R^3 = Me, Ph$).....	215
6.1.1	Darstellung von $(C_5Me_4HPMe_3)I$	215
6.1.2	Darstellung von $(C_5H_4tBuPMe_3)I$	216
6.1.3	Darstellung von $(C_5H_4tBuPPh_2Me)I$	218
6.2	Darstellung von Cyclopentadienyliden-Phosphoranen $C_5R^1R^2_3PR^3_2Me$ ($R^1 = tBu, Me; R^2 = H, Me; R^3 = Me, Ph$).....	219
6.2.1	Darstellung von $C_5Me_4PMe_3$	220
6.2.2	Darstellung von $C_5H_3tBuPMe_3$	220
6.2.3	Darstellung von $C_5H_3tBuPPh_2Me$	221
6.2.4	Optimierung der Synthese von $C_5H_4PPh_2Me$	222

Experimenteller Teil

6.3	Darstellung von CpPC-Lithiumphosphoniumdiyliden $[(C_5R^1R^2PR^3_2CH_2)Li]_2$ ($R^1 = tBu, Me$; $R^2 = H, Me$; $R^3 = Me, Ph$)	224
6.3.1	Darstellung von $[(C_5Me_4PMe_2CH_2)Li]_2$	224
6.3.2	Darstellung von $[(C_5H_3tBuPMe_2CH_2)Li]_2$	225
6.3.3	Darstellung von $[(C_5H_3tBuPh_2PCH_2)Li]_2$	227
7	Cp-P-Halbsandwichkomplexe der Seltenerdmetalle	228
7.1	Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_4PMe_3)LaBr_3(thf)_2]$	228
7.2	Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_4PMe_3)YCl_3(thf)_x]$	229
7.3	Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_4PMe_3)ScCl_3(thf)_x]$	229
7.4	Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_4PPh_2Me)LaBr_3(thf)_2]$	229
7.5	Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_3tBuPMe_3)LaBr_3(thf)_2]$	230
7.6	Darstellung von $[(\eta^5-Cp^{TM}PPh_2Me)LaBr_3(thf)_2]$	230
7.7	Versuch zur Darstellung von weiteren Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwichkomplexen .	231
7.7.1	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_4PPh_3)YCl_3(thf)_2]$	231
7.7.2	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_4PPh_3)LaBr_3(thf)_2]$	231
8	Darstellung von CpPC-Constrained-Geometry-Komplexen der Seltenerdmetalle .	232
8.1	Darstellung von CpPC-Benzylamin-Komplexen	232
8.1.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Y(dmab)_2]$	232
8.1.2	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PPh_2CH_2)Y(dmab)_2]$	233
8.1.3	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PPh_2CH_2)Lu(dmab)_2]$ im NMR-Maßstab	234
8.2	Darstellung von CpPC-Amido-Komplexen	234
8.2.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Y(hmds)_2]$	235
8.2.2	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)La(hmds)_2]$	235
8.2.3	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Ce(hmds)_2]$	236
8.2.4	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Nd(hmds)_2]$	236
8.2.5	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Sm(hmds)_2]$	237
8.2.6	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPMe_2CH_2)La(hmds)_2]$	237
8.2.7	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPMe_2CH_2)Ce(hmds)_2]$	238
8.2.8	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPMe_2CH_2)Nd(hmds)_2]$	239
8.2.9	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPPh_2CH_2)La(hmds)_2]$	239
8.2.10	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PPh_2CH_2)La(hmds)_2]$	240
8.2.11	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-Cp^{TM}PPh_2CH_2)La(hmds)_2]$	240
8.2.12	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Nd(tmds)_2]$	241
8.2.13	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)La(hmds)_2]$ via Salzeliminierung	241
8.3	Reaktivitätsstudien mit CpPC-Amido-Komplexen	242
8.3.1	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)LaCl_2]_x$	242
8.3.2	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)La(AlMe_4)_2]$	243
8.3.3	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)Nd(AlBu_4)_2]$ im NMR-Maßstab	244
8.3.4	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)La(hmds)((NiPr)_2CN(SiMe_3)_2)]$ im NMR-Maßstab	244
8.4	Darstellung von CpPC-Amido-Halogenido-Komplexen	245
8.4.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2CH_2)La(hmds)Br]$	245
8.4.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PPh_2CH_2)La(hmds)Br]$	245

8.5	Darstellung von CpPC-Halogenido-Komplexen	246
8.5.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{LaBr}]$	246
8.5.2	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{YCl}_2]_2$	246
8.5.3	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{SmCl}_2]$	247
8.5.4	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{ScCl}_2]$	248
8.6	Darstellung von CpPC-Alkyl- und Alkylidenkomplexen.....	249
8.6.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$ im NMR-Maßstab	249
8.6.2	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ <i>via</i> Eintopfsynthese	250
8.6.3	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$ im NMR-Maßstab	250
8.6.4	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab.....	251
8.6.5	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab	252
8.6.6	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab	252
8.6.7	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab.....	253
8.7	Darstellung von CpPC-Yttrium-Benzyl-Komplexen.....	254
8.7.1	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab	254
8.7.2	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab	255
8.7.3	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab	255
8.7.4	Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab	256
8.8	Versuch zur Darstellung kationischer Spezies von CpPC-Komplexen	256
8.8.1	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im NMR-Maßstab	256
8.8.2	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im NMR-Maßstab	257
8.8.3	Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im NMR-Maßstab	258
9	Katalytische Anwendungen.....	260
9.1	Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton.....	260
9.1.1	ROP von ϵ -Caprolacton durch neue CpPC-Amido-Komplexe der Seltenerden.....	260
9.2	Isoprenpolymerisation	262
10	Literatur	265

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Reaktionen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten SCHLENK-Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Es wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Drehschiebervakuumpumpe (PFEIFFER, Modell Duo 010 M, Enddruck ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) verwendet. Das Abwiegen der Substanzen, die Probenvorbereitung für analytische Untersuchungen und die Lagerung von hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurde in einer *Glovebox* (Typ MB 150 BG-1, Fa. BRAUN, Lab Master 130, Fa. BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

1.1 Lösungsmittel, Reagenzien, Ausgangsverbindungen

Die Lösungsmittel für Reaktionen luftempfindlicher Stoffe wurden nach Standardverfahren getrocknet^[1] und in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3 Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) aufbewahrt. Die deuterierten Lösungsmittel für NMR-Messungen wurden ebenfalls nach Standardmethoden getrocknet und über Molsieb gelagert.

*n*BuLi (in Hexan), *t*BuLi (in Pentan), MeLi (in Et₂O), PhLi (in *n*Bu₂O) und LiCH₂TMS wurden von der Firma CHEMETALL zur Verfügung gestellt. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen von Lithiumorganylen und GRIGNARD-Reagenzien wurden durch Titration mit *s*Butanol gegen 1,10-Phenanthrolin als Indikator bestimmt.^[2]

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

Li(dmba),^[3] Li(tmba),^[4] *t*BuMgCl,^[5] PtBu₃,^[6] Me₃SiNP(NMe₂)₃,^[7] Me₃SiNP*t*Bu₃,^[8] Me₂PSCl,^[9] Me₂PCl,^[9] 6,6-Dimethylfulven,^[10] (C₅H₄*t*Bu)Li,^[11] C₅H₄*t*BuSiMe₂Cl,^[12] (C₅Me₄H)Li,^[13] (C₅H₅)Na,^[14] C₅H₄*t*BuPMe₂,^[15] (C₅Me₄H)PMe₂,^[15] CpTMPPh₂Me,^[16] KOC(CH₃)₂CH₂CH₃,^[17] BnK,^[18] [SE(hmds)₃],^[19] [SECl₃(H₂O)_x],^[20] [SECl₃(thf)_x],^[21] [SECl₃(dme)₂],^[20,22] [LaBr₃(dme)₂],^[23] [LaBr₃(thf)₃],^[24] [SECl₃(Py)₄],^[25] [Y(tmp)₃],^[26] [Y(dmba)₃],^[27] [Lu(dmba)₃],^[27] [Yb(dmba)₃],^[28] [Lu(tmba)₂Cl],^[29] [Y(NiPr₂)₃],^[30] [Y(BH₄)₃(thf)₃],^[31] HNP*t*Bu₃,^[32] (C₅Me₄HPPPh₂Me)I^[33], C₅Me₄PPh₂Me,^[33] [SE(CH₂TMS)₃(thf)_x],^[34] [Y(CH₂Ph)₃(thf)₃],^[35] [CrCl₃(thf)₃].^[36]

Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und, wenn nicht anders beschrieben, direkt in der Reaktion eingesetzt.

1.2 Chromatographie

1.2.1 Dünnschichtchromatographie

Verwendet wurden Aluminium-DC-Fertigplatten mit einer Kieselgel 60-Beschichtung mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ der Firma MERCK. Die Detektion der Fluoreszenzauslöschung erfolgte mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm).

1.2.2 Säulenchromatographie

Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm , 230-400 mesh ASTM) der Firma MERCK verwendet. Die Lösungsmittel wurden vorher destilliert.

1.3 Analytische und spektroskopische Methoden

1.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten gemessen:

BRUKER ARX 250: ^1H (250.1 MHz), ^{13}C (62.5 MHz).

BRUKER ARX 300: ^1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{31}P (121.5 MHz), ^{19}F (282.4).

BRUKER AMX 300: ^1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz).

BRUKER DRX 400: ^1H (400.1 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{31}P (161.9 MHz), ^7Li (155.4 MHz), ^{11}B (128.4 MHz), ^{19}F (376.5 MHz).

BRUKER DRX 500: ^1H (500.1 MHz), ^{13}C (125.8 MHz), ^{31}P (202.3 MHz), ^{27}Al (130.3 MHz).

Alle aufgeführten ^{31}P -NMR-, und ^{13}C -NMR Spektren sind ^1H -entkoppelt. Die NMR-Spektren wurden, mit Ausnahme der VT-NMR-Messungen, standardmäßig bei 300 K aufgenommen. Zur Kalibrierung der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren dienen die Restprotonen- und Lösungsmittelsignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel.

^1H -NMR: C_6D_6 : $\delta = 7.16$ ppm, CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, d^8 -THF: $\delta = 3.58$ ppm, 1.73 ppm, CD_3CN : $\delta = 1.94$ ppm, CD_2Cl_2 : $\delta = 5.32$ ppm, d^6 -Toluol: $\delta = 7.09$ ppm, d^5 -Pyridin: $\delta = 8.71$ ppm, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$: $\delta = 7.15$ ppm, d^6 -DMSO: $\delta = 2.50$ ppm.

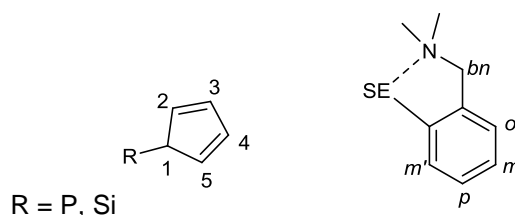
^{13}C -NMR: C_6D_6 : $\delta = 128.1$ ppm, CDCl_3 : $\delta = 77.0$ ppm, d^8 -THF: $\delta = 49.0$ ppm, 24.2 ppm, CD_3CN : $\delta = 1.3$ ppm, 118.3 ppm, CD_2Cl_2 : $\delta = 52.8$ ppm, d^6 -Toluol: $\delta = 137.5$ ppm, d^5 -Pyridin: $\delta = 149.9$ ppm, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$: $\delta = 131.8$ ppm, d^6 -DMSO: $\delta = 39.5$ ppm.

Die ^7Li -NMR-, ^{11}B -NMR-, ^{19}F -NMR-, ^{27}Al -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren wurden extern kalibriert: ^7Li -NMR (LiCl in D_2O), ^{11}B -NMR (15%ige Lösung von $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ in CDCl_3), ^{19}F -NMR (CFCl_3), ^{27}Al -NMR (1 M AlCl_3 -Lösung in D_2O) und ^{31}P -NMR (85%ige Phosphorsäure). Kopplungen zwischen Kern X und Kern Y mit Kernspin $\frac{1}{2}$ über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{XY}}$ in Hz angegeben.

Für die Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett.

Eine genaue Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (COSY, NOESY-, HMQC- bzw. HSQC- und HMBC-NMR-Spektroskopie). In den NMR-Auswertungen wurde für den Cyclopentadienylring und die *ortho*-metallierten Benzylamine folgende Nummerierung verwendet.



1.3.2 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden entweder an einem NICOLET 510 M Spektrometer (als Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten) oder an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Modells „Alpha-P“ der Firma BRUKER (in Reinsubstanz) aufgenommen. Die Absorptionsbanden werden in cm^{-1} angegeben. Die Charakteristik der Absorptionsbanden wird durch die folgenden Abkürzungen beschrieben: w = schwach, m = mittel, s = stark, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl / cm^{-1} .

1.3.3 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie an einem Gerät des Typs CHN-Rapid der Firma HERAEUS durchgeführt. Hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox in Zinntiegel mit einer Genauigkeit von 10^{-2} mg eingewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Der Chlorid- und Bromidgehalt wurde argentometrisch bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. Die Einwaage von ca. 20 mg der Proben erfolgte in der Glovebox, wobei die Genauigkeit der Waage 10^{-2} mg betrug. Das Ansetzen der wässrigen Maßlösungen durch Auffüllen auf 100 mL in einem Meßkolben erfolgte selbstverständlich außerhalb.

Die Bestimmung des Lanthangehaltes wurde durch komplexometrische Titration mit Xylenolorange als Indikator und EDTA-Maßlösung als Titranten durchgeführt. Dabei wurde eine definierte Menge der Lanthan-Verbindung innerhalb der Glovebox mit einer Genauigkeit von 10^{-2} mg eingewogen, sodass die Netto-Masse an Lanthan ca. 0.1 g betrug. Außerhalb wurde bis auf ein Volumen von etwa 100 mL mit Wasser verdünnt. Anschließend wurde die Lösung mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von 6 eingestellt, mit 50-100 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung (1 g Xylenolorange wird mit 99 g Kaliumnitrat (p.a.) verrieben) versetzt und mit einer frisch angesetzten 0.1 M EDTA-Lösung von Violett nach Gelb titriert. (1 mL 0.1 M EDTA = 13.891 mg Lanthan). Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

1.3.4 Massenspektrometrie

Elektronenstoß(EI)- und Felddesorptions(FD)-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN MAT CH7-Spektrometer aufgenommen (Elektronenenergie = 70 eV). Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox vorbereitet. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden die wichtigsten Fragmente angegeben.

ESI- und APCI-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN TSQ 700-Spektrometer aufgenommen. Als Protonenquelle und Transportmittel wurde ACN (für ESI) oder Pentan (für APCI, hier wurde direkt eingespritzt) verwendet. Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox vorbereitet. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden die wichtigsten Fragmente angegeben.

1.3.5 Kristallstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturmessungen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem IPDS-Gerät (IPDS-1. Fa. STOE) von Frau GEISELER oder Herrn RIEDEL durchgeführt. Die Strukturen wurden durch die Herren Dr. LINDER, OELKERS und Dr. ELFFERDING in der eigenen Arbeitsgruppe gelöst. Bei Aufnahmen wurde ein Standardgraphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) eingesetzt. Für die Abbildungen der Molekülstrukturen wurde das Programm DIAMOND 3^[37] verwendet.

1.3.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die TGA wurde mit einem Gerät vom Typ TGA/SDTA 851 (Firma METTLER TOLEDO) durchgeführt. Für die TGA-Messungen wurde die Probe jeweils mittels der im Gerät integrierten Ultra-Mikro-Waage in einen 70 μ L-Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Die DSC-Messungen der Polymerproben wurde an einem Gerät der Firma METTLER TOLEDO des Typs DSC 821e durchgeführt. Für die DSC-Messungen wurde die Substanz jeweils in einen 40 μ L-Aluminiumtiegel eingewogen. In den Deckel des verschlossenen Tiegels wurde ein Loch gestochen, damit die eingeschlossene Luft entweichen konnte. Es wurde ein Temperaturprogramm mit zwei Zyklen verwendet. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von -90 bis 60°C bei Heizraten von 10 K/min gemessen.

1.3.7 Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Die zahlenmittlere Molmasse M_n und die gewichtsmittlere Molmasse M_w konnten durch Gelpermeations-Chromatographie relativ zu Polystyrol als Standard in THF bei 20°C in der polymeranalytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie unter der Leitung von Frau Prof. Dr. AGARWAL bestimmt werden.

Polycaprolacton wurde in Tetrahydrofuran mit Trifluoressigsäurezusatz mit einer Konzentration von $c \approx 1$ g/L gelöst und manuell injiziert. Der Eluentfluss betrug 0.8 mL/min, verwendet wurde eine Vorsäule PSS SDV 50·8 mm (5 μ m) und zwei Trennsäulen PSS SDV linear 600·8 mm (10 μ m). Zur Detektion wurde ein Triple detector array TDA max 300 von VISCOTEK verwendet. Bei der Pumpe handelt es sich um eine Agilent Iso Pump G1310A.

Polyisopren wurde in Tetrahydrofuran gelöst und drei Tage stehen gelassen, da das Polymer zunächst langsam quellt. Der Eluentfluss betrug 1 mL/min, verwendet wurde eine Vorsäule PSS SDV 50·8 mm (5 μ m) und eine Trennsäule PSS SDV linear 300 8 mm (5 μ m).

Des Weiteren muss erwähnt werden, dass die GPC-Messung des Polyisoprens in reinem THF erfolgte, während für die Messung des Polycaprolactons Trifluoressigsäure in einer Konzentration von 5 Vol% zu THF als Eluenten zugesetzt wurden. Durch den Zusatz der Säure konnte eine evt. Kristallisation unterdrückt werden. Messungen der gleichen Polymerproben auf denselben Säulen jedoch ohne Säurezusatz lieferten aufgrund von Überdruckbildung auf der Säule keine aussagekräftigen Ergebnisse.

Experimenteller Teil

Es werden verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichtes definiert, um die Polymerprobe statistisch zu beschreiben:

Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Das Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel gibt die Polydispersität PD an.

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

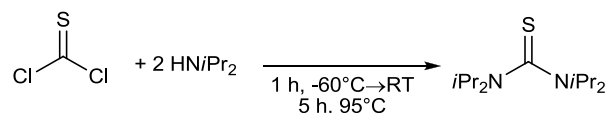
M_i = Molekulargewicht der Polymere der jeweiligen Fraktion i

m_i = Gesamtmasse der jeweiligen Fraktion i

N_i = Gesamtzahl der Moleküle in der Fraktion i

2 Modifizierte Literatursynthesen

2.1 Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propylthioharnstoff^[38]

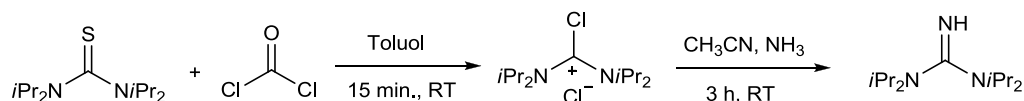


80 mL Di-*iso*-propylamin (0.57 mol, 7.40 eq) wurden auf -60°C abgekühlt und 10 mL Thiophosgen (0.13 mmol, 1.00 eq) langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Die Mischung wurde für 1 h bei -60°C gerührt, und es wurden nochmals 55 mL Di-*iso*-propylamin (0.39 mol, 3.00 eq) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht und anschließend 5 h bei 95°C unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurden 500 mL Diethylether und 250 mL wässrige HCl (2 M) hinzugefügt. Die organische Phase wurde mit jeweils 150 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, H_2O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die Etherphase wurde über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. 10 g des Rohprodukts wurden durch Säulenchromatographie in einem Gemisch aus Hexan/Ether (10:1) gereinigt. Es wurden 6.62 g (0.03 mol, 21%) *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propylthioharnstoff in Form eines orangen Öls erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 4.02 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 4H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 24H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

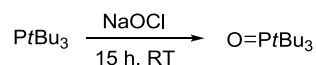
2.2 Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propylguanidin^[38]



Zu 6.62 g *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propylthioharnstoff (27.0 mmol, 1.00 eq) wurden langsam 150 mL einer Phosgenlösung (20% in Toluol, 30.3 mmol, 1.12 eq) zugetropft. Die orange Lösung wurde 15 min. gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der orange Feststoff wurde in 12 mL Acetonitril gelöst und Ammoniak wurde für eine Zeitdauer von 3 h in die Lösung eingeleitet. Es fällt ein schwachgelber Feststoff aus. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der entstandene Feststoff in 150 mL KOH-Lösung (25% in H_2O) aufgenommen und das Produkt mit 150 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit 100 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde umkondensiert. Es wurden 5.26 g *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propylguanidin (23.2 mmol, 86%) in Form einer gelben Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 5.91 (s, 1H, NH), 3.55 (m, 4H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (m, 24H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

2.3 Darstellung von Tri-*tert*-butylphosphanoxid^[32]



Zu 2.44 g Tri-*tert*-butylphosphan (12.1 mmol, 1.00 eq) wurden 25 mL Natriumhypochloritlösung (15% in H₂O, 50.3 mmol, 4.16 eq) hinzugegeben und bei RT über Nacht (15 h) stark gerührt.

Reaktionskontrolle per ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigt die Zwischenstufe *t*Bu₃P-Cl⁺Cl⁻:

³¹P-NMR (H₂O, 121.5 MHz): δ/ppm = 120.5.

Nach Zugabe von gesättigter, wässriger KOH-Lösung wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei RT gerührt. Nach Extraktion mit Dichlormethan (3 x 25 mL) wurde die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.22 g eines farblosen, stark hygroskopischen Feststoffes (5.59 mmol, 46%), der sehr gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln ist, erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ/ppm = 1.31 (d, ³J_{HP} = 12.1 Hz, C(CH₃)₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 62.7.

EI-MS: m/z (%) = 218 (1) [M]⁺, 162 (62) [OP*t*Bu₂]⁺, 106 (94) [OP*t*Bu]⁺, 57 (100) [*t*Bu]⁺.

3 Darstellung neuer Seltenerdmetallpräkursoren

3.1 Darstellung von [YCl₃(OP*t*Bu₃)₂]

Zu 150 mg Tri-*tert*-butyl-phosphanoxid (0.69 mmol, 3.00 eq) wurde bei RT eine Suspension von 99.5 mg [YCl₃(thf)₃] (0.23 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF hinzugegeben und 30 min. gerührt. Das Lösungsmittel wurde aus der farblosen Reaktionsmischung im Feinvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde in 15 mL Ether aufgenommen. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert. Der farblose Feststoff wurde dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. 40 mg des gewünschten Produktes wurden nach Trocknung im Feinvakuum in Form eines farblosen Feststoffes (0.048 mmol, 21%) erhalten.

Elementaranalyse (C₂₄H₅₄Cl₃O₂P₂Y; 639.2 g/mol): berechnet: C: 45.62, H: 8.61, Cl: 16.83, gefunden: C: 45.58, H: 8.59, Cl: 16.35.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ/ppm = 1.34 (d, ³J_{HP} = 13.2 Hz, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ/ppm = 29.3 (d, ²J_{CP} = 16.0 Hz, C(CH₃)₃). C_q nicht sichtbar.

³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 75.2 (d, ²J_{PY} = 7.3 Hz).

EI-MS: m/z (%) = 632 [M]⁺.

Masse zudem durch NMR-Methode gegen Ferrocen als Standard bestimmt.

3.2 Darstellung von $[\text{YCl}_3(\text{OPtBu}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$

Zu 100 mg Tri-*tert*-butyl-phosphanoxid (0.43 mmol, 3.00 eq) wurde bei RT eine Suspension von 69.8 mg $[\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.23 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF hinzugegeben und 30 min. gerührt. Das Lösungsmittel wurde aus der farblosen Reaktionsmischung im Feinvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde in 15 mL Ether aufgenommen. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert. Der farblose Feststoff wurde dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und einen Tag lang im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 53 mg des Produktes (0.06 mmol, 28%) erhalten. Einkristalle konnten durch Kristallisation aus Et_2O bei -30°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 1.40$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz, 27H, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$). Das Signal für die Protonen des Wassermoleküls ist nicht zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 75.2$ (d, $^2J_{\text{PY}} = 7.3$ Hz).

3.3 Darstellung von $[\text{YCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]_2$ ^[39,40]

In 30 mL THF wurden 1.02 g $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (4.86 mmol, 1.00 eq) suspendiert. In einem weiteren Kolben wurden in 20 mL THF 0.82 g Li(hmds) (9.72 mmol, 2.00 eq) gelöst und anschließend bei 0°C langsam zugetropft. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wurde die Lösung langsam auf RT gebracht und dort eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde über CELITE[®] filtriert, und es wurde zweimal mit je 10 mL Toluol gewaschen. Im Feinvakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Et_2O umkristallisiert. Es wurden 1.67 g (3.35 mmol, 69%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{OSi}_4\text{Y}$): berechnet: C: 37.15, H: 8.57, N: 5.42; gefunden: C: 36.93, H: 8.11, N: 4.98.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 3.26$ (m, 4H, thf), 1.05 (m, 4H, thf), 0.48 (s, 36H, $\text{N}(\text{Si}\underline{\text{Me}}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 67.9$ (thf), 25.1 (thf), 5.03 ($\text{N}(\text{Si}\underline{\text{Me}}_3)_2$).

3.4 Darstellung von $[\text{ScCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]^{[41]}$

In 30 mL THF wurden 1.06 g $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (2.87 mmol, 1.00 eq) suspendiert. In einem weiteren Kolben wurden in 20 mL THF 0.96 g Li(hmds) (5.74 mmol, 2.00 eq) gelöst und anschließend bei 0°C langsam hinzugegeben. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wurde die Lösung langsam auf RT gebracht und dort eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde über CELITE[®] filtriert, und es wurde zweimal mit je 20 mL Toluol gewaschen. Im Feinvakuum wurde das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt, und dann wurde das Rohprodukt aus Et_2O umkristallisiert. Es wurden 1.09 g (2.30 mmol, 80%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle konnten aus Et_2O bei -30°C erhalten werden.

Elementaranalyse ($C_{16}H_{44}N_2ClOSi_4Sc$): berechnet: C: 40.60, H: 9.37, N: 5.92, Cl: 8.84; gefunden: C: 34.16, H: 8.08, N: 5.48, Cl: 9.71.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3.99 (s, 4H, thf), 1.14 (s, 4H, thf), 0.40 (s, 36H, $N(SiMe_3)_2$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 5.2 ($N(SiMe_3)_2$).

EI-MS: m/z (%) = 472 $[M]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2948 (s), 2896 (m), 1451 (w), 1390 (w), 1345 (w), 1244 (vs), 1095 (m), 997 (m), 932 (m), 889 (w), 663 (w), 628 (w), 423 (w), 408 (m).

3.5 Darstellung von $[LaBr(hmds)_2(thf)]_2$ aus $[LaBr_3(dme)_2]_2$

In 30 mL THF wurden 749 mg $[LaBr_3(dme)_2]_2$ (0.67 mmol, 0.50 eq) suspendiert. In einem weiteren Kolben wurden in 20 mL THF 448 mg Li(hmds) (2.68 mmol, 2.00 eq) gelöst und anschließend bei 0°C langsam hinzugegeben. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wurde die Lösung langsam auf RT gebracht und dort eine weitere halbe Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde über CELITE[®] filtriert, und es wurde zweimal mit je 10 mL Toluol gespült. Im Feinvakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt im Anschluss aus Et₂O umkristallisiert. Es wurden 484 mg (0.79 mmol, 59%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

Elementaranalyse ($C_{16}H_{44}N_2BrOSi_4La$): berechnet: C: 31.42, H: 7.25, N: 4.58, Br: 13.06; gefunden: C: 35.50, H: 9.10, N: 4.57, Br: 14.18.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3.44-3.36 (m, 4H, thf), 1.04-0.99 (m, 4H, thf), 0.34 (s, 36H, $N(SiMe_3)_2$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 68.7 (s, thf), 25.1 (s, thf), 6.0 (s, $N(SiMe_3)_2$).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2995 (m), 2889 (w), 1249 (m), 1235 (m), 1099 (w), 1045 (w), 1007 (s), 893 (m), 819 (s), 750 (w), 743 (m), 688 (w), 658 (s), 597 (m), 438 (s).

3.6 Darstellung von $[LaBr(hmds)_2(thf)]_2$ aus $[LaBr_3(thf)_3]$

In 30 mL THF wurden 999 mg $[LaBr_3(thf)_3]$ (1.50 mmol, 1.00 eq). In einem weiteren Kolben wurden in 20 mL THF 502 mg Li(hmds) (3.00 mmol, 2.00 eq) gelöst und die Lösungen anschließend bei 0°C unter Rühren langsam vereint. Nach 30 min. Rühren bei 0°C wurde die Lösung langsam auf RT gebracht und dort weitere 1.5 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde über CELITE[®] filtriert, und es wurde zweimal mit je 10 mL Toluol gewaschen. Im Feinvakuum wurde das Lösungsmittel des Filtrats entfernt und das Rohprodukt aus Et₂O umkristallisiert. Es wurden 358 mg (0.59 mmol, 39%) des Produkts als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen der gewünschten Verbindung (siehe oben).

3.7 Versuche zur Darstellung von neuen Seltenerdpräkursoren

3.7.1 Versuch zur Darstellung von $[YCl_3(NEt_3)_x]$

Zu 1.01 g YCl_3 (5.10 mmol) wurden 10 mL Triethylamin gegeben. Die Lösung wurde 5 h lang unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Ende der Reaktion wurde Triethylamin im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

3.7.2 Versuch zur Darstellung von $[YCl_3(nBu_2O)_x]$

Zu 1.00 g YCl_3 (5.00 mmol) wurden 10 mL nBu_2O gegeben. Die Lösung wurde 5 h lang unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde nBu_2O im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

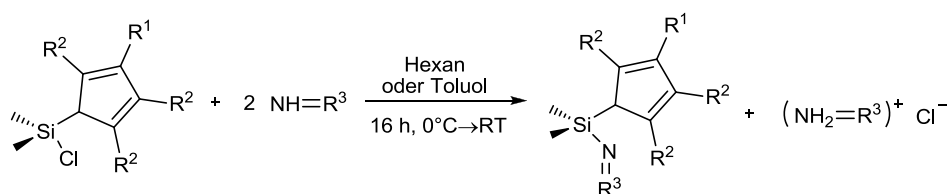
3.7.3 Versuch zur Darstellung von $[YCl_3(tmeda)_x]$

Zu 395 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (1.05 mmol, 1.00 eq), suspendiert in 10 mL Dichlormethan, wurden 0.25 mL TMEDA (2.16 mmol, 2.06 eq) gegeben. Daraufhin löste sich der Niederschlag fast vollständig. Nach 30 min. fiel ein farbloser voluminöser Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

4 $CpSiN=C$ - und $CpSiN=P$ -Liganden

Darstellung von $C_5R^1R^2_3HSiMe_2N=R^3$ ($R^1 = Me, tBu$; $R^2 = Me, H$; $R^3 = PtBu_3, P(NMe_2)_3, C(NMe_2)_2, C(NiPr_2)_2$)

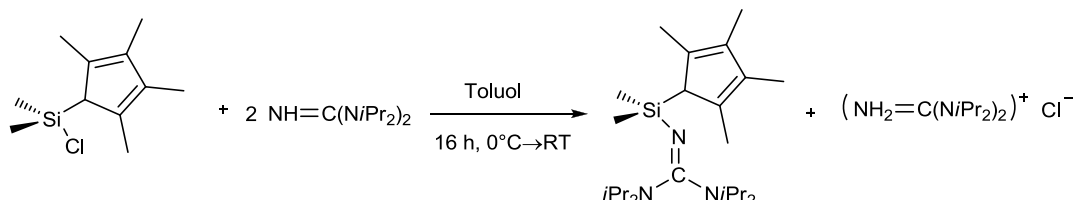


Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von zwei Äquivalenten des entsprechenden Iminophosphorans oder Guanidins in Hexan oder Toluol wird bei 0°C das entsprechende substituierte Cyclopentadienyl-dimethylchlorsilan hinzugegeben. Über Nacht wird die Suspension langsam auf RT gebracht und für 16 h gerührt. Der farblose Feststoff wird über eine Umkehrfritte filtriert und zweimal mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im

Feinvakuum entfernt. Die Verbindungen sind gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

4.1 Darstellung von (*N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propyl)-[dimethyl-(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-guanidin



Mengenangabe: 5.30 g *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propylguanidin (23.3 mmol, 1.99 eq), 2.51 g Chloro-dimethyl-(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)silan (11.7 mmol, 1.00 eq), 50 mL Toluol.

Ausbeute: 3.75 g (9.24 mmol, 79%). Das Produkt besitzt einen Schmelzpunkt nahe RT, und es lassen sich bei -30°C aus Hexan farblose Kristalle erhalten.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{Si}$, 405.1 g/mol): berechnet: C: 71.05, H: 11.68, N: 10.36; gefunden: C: 60.60, H: 10.71, N: 13.94.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3.67 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 4H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 3.08 (s, 1H, C_5Me_4 , 1-Cp), 2.16 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.90 (s, 6H, C_5Me_4 , 1,2-Cp), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 24H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 0.27 (s, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 152.7 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 135.3 ($\text{N}=\underline{\text{C}}(\text{NiPr}_2)_2$), 133.9 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 58.1 (C_5Me_4 , 1-Cp), 48.4 ($\text{N}(\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2)_2$), 22.3 ($\text{N}(\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)_2)_2$), 15.1 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.7 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 2.1 ($\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

EI-MS: m/z (%) = 327 (30), 253 (70), 207 (100), 184 (63), 149 (22), 133 (42), 120 (44), 105 (38), 86 (25), 69 (49), 43 (24).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2967 (s), 2933 (m), 1588 (s), 1467 (m), 1378 (m), 1362 (m), 1320 (m), 1135 (s), 1021 (m), 1007 (m), 796 (m), 766 (m), 549 (w), 469 (w).

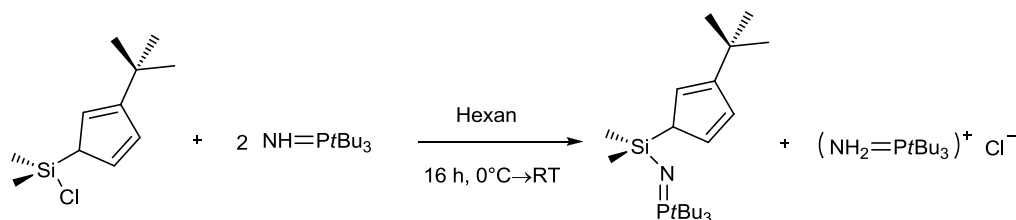
Bei der Herstellung fällt als Nebenprodukt *N,N,N',N'*-Tetra-*iso*-propyl-guanidiniumchlorid als farbloser Feststoff an. Die Verbindung wurde mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

N,N,N',N'-Tetra-*iso*-propylguanidiniumchlorid:

^1H -NMR (CD_3CN , 300.1 MHz): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, NH_2^+), 3.87 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 4H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.81 Hz, 24H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 75.5 MHz): δ/ppm = 51.2 ($\text{NCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 22.0 ($\text{NCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

4.2 Darstellung von (Tri-*tert*-butyl)-[dimethyl-(3-(*tert*-butyl)-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-phosphazen^[42]



Mengenangabe: 3.71 g Tri-*tert*-butyl-phosphazen (17.08 mmol, 1.95 eq), 1.87 g (3-*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)-dimethylchlorosilan (8.74 mmol, 1.00 eq), 50 mL Hexan.

Ausbeute: 2.30 g (5.82 mmol, 68%). Es handelt sich um einen schwach gelben Feststoff. Einkristalle konnten aus einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

Elementaranalyse (C₂₃H₄₆SiNP, 395.3 g/mol): berechnet: C: 69.82, H: 11.72, N: 3.54; gefunden: C: 69.57, H: 11.18, N: 3.62.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ /ppm = 6.86 (m, 2H, C₅H₄C(CH₃)₃), 6.52 (m, 1H, C₅H₄C(CH₃)₃), 3.72 (s, 1H, C₅H₄C(CH₃)₃, 1-Cp), 1.39 (s, 9H, C₅H₄C(CH₃)₃), 1.15 (d, ³J_{HP} = 12.8 Hz, 27H, P(C(CH₃)₃)₃), 0.27 (s, 3H, SiCH₃), 0.22 (s, 3H, SiCH₃).

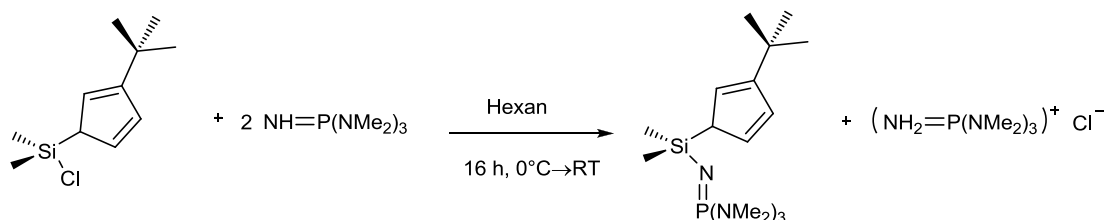
¹³C-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ /ppm = 154.3 (C₅H₄C(CH₃)₃, 3-Cp), 135.5 (C₅H₄C(CH₃)₃), 129.4 (C₅H₄C(CH₃)₃), 125.6 (C₅H₄C(CH₃)₃), 56.5 (C₅H₄C(CH₃)₃, 1-Cp), 40.1 (d, ¹J_{CP} = 54.1 Hz, P(C(CH₃)₃)₃), 32.5 (C₅H₄C(CH₃)₃), 31.0 (C₅H₄C(CH₃)₃), 29.7 (P(C(CH₃)₃)₃), 2.4 (SiCH₃), 1.7 (SiCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ /ppm = 35.1.

EI-MS: m/z (%) = 338 (1) [M-*t*Bu]⁺, 274 (100) [M-Cp*t*Bu]⁺, 218 (17), 160 (14), 104 (12) [Si(CH₃)₂NP+H]⁺, 59 (2) [Si(CH₃)₂+H]⁺.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2955 (s), 2900 (m), 2866 (m), 1334 (s), 1236 (m), 1180 (m), 946 (s), 834 (m), 799 (s), 761 (s), 706 (m), 655 (s), 619 (s), 493 (m), 448 (m).

4.3 Darstellung von (Tris-dimethylamino)-[dimethyl-(3-(*tert*-butyl)-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-phosphazen



Mengenangabe: 0.43 mL Tris-dimethylamino-phosphazen (2.37 mmol, 2.00 eq), 255 mg (3-*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)-dimethylchlorosilan (1.19 mmol, 1.00 eq), 8 mL Hexan.

Ausbeute: 340 mg (0.95 mmol, 80%). Es handelt sich um ein oranges Öl, welches nach längerer Lagerung intensiv rot wird.

Elementaranalyse ($C_{17}H_{37}N_4PSi$, 356.3 g/mol): berechnet: C: 57.26, H: 10.46, N: 15.71; gefunden: C: 50.61, H: 9.35, N: 16.83.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 6.78 (m, 2H, $C_5H_4C(CH_3)_3$), 6.41 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$), 3.62 (s, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 2.40 (d, $^3J_{HP}$ = 10.0 Hz, 18H, $P(NMe_2)_3$), 1.34 (s, 9H, $C_5H_4C(CH_3)_3$), 0.15 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$).

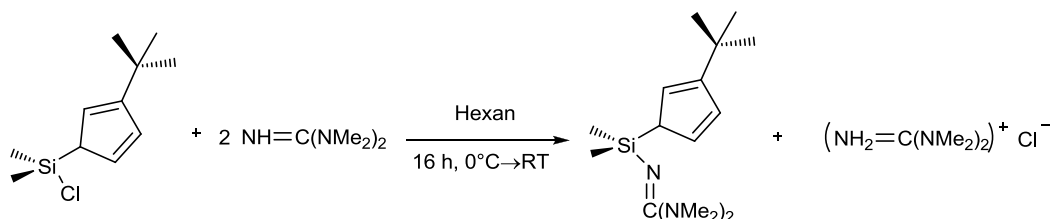
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 154.3 ($C_5H_4C(CH_3)_3$, 3-Cp), 135.4 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 129.2 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 125.3 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 56.1 (d, $^3J_{CP}$ = 2.8 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 37.3 (d, $^2J_{CP}$ = 3.6 Hz, $P(NMe_2)_3$), 32.4 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 31.0 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 1.65 ($Si(CH_3)_2$).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 15.2.

EI-MS: m/z (%) = 356 (14) $[M]^+$, 298 (1), 235 (68), 192 (100.0), 149 (66), 102 (20.8), 44 (22).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2870 (m), 2794 (w), 1337 (m), 1287 (m), 1197 (m), 968 (s), 845 (m), 806 (s), 766 (m), 730 (s), 673 (m), 654 (m), 478 (m).

4.4 Darstellung von (*N,N,N',N'*-Tetramethyl)-[dimethyl-(3-(*tert*-butyl)-cyclopenta-2,4-dienyl)-silanyl]-guanidin^[42]



Mengenangabe: 4.40 mg Tetramethylguanidin (38.22 mmol, 2.01 eq), 4.08 g (19.06 mmol, 1.00 eq) (3-*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)-dimethylchlorosilan, 100 mL Hexan.

Ausbeute: 4.84 g (16.5 mmol, 87%). Es handelt sich um ein gelbes Öl.

Elementaranalyse: ($C_{16}H_{31}N_3Si$, 293.2 g/mol) berechnet: C: 65.47, H: 10.65, N: 14.32; gefunden: C: 65.07, H: 10.18, N: 14.76.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 6.79 (m, 2H, $C_5H_4C(CH_3)_3$), 6.34 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$), 3.62 (s, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 2.47 (s, 12H, $(NMe_2)_2$), 1.31 (s, 9H, $C_5H_4C(CH_3)_3$), 0.20 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.19 (s, 3H, $SiCH_3$).

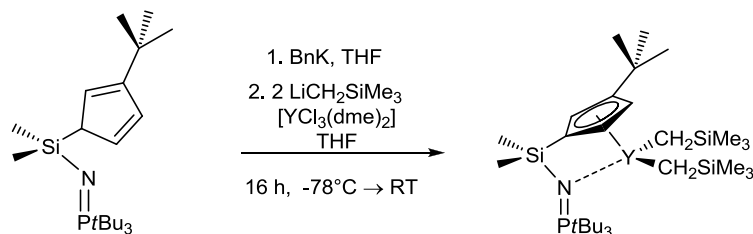
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 156.9 ($C(NMe_2)_2$), 154.3 ($C_5H_4C(CH_3)_3$, 3-Cp), 135.0 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 130.0 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 124.8 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 55.0 ($C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 39.8 ($C(NMe_2)_2$), 32.5 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 30.9 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 0.9 ($Si(CH_3)_2$).

EI-MS: m/z (%) = 293 (1) $[M]^+$, 220 (42), 205 (88) $[M-2(NMe_2)]^+$, 115 (47) $[HN=C(NMe_2)]$, 107 (46), 71 (100), 44 (57) $[NMe_2]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2951 (s), 2894 (m), 1657 (s), 1560 (s), 1355 (s), 1247 (m), 1110 (m), 1058 (m), 1019 (m), 950 (m), 894 (s), 792 (s), 619 (w).

5 Komplexsynthesen der Cyclopentadienyl-*N*-silylguanidin- und Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazen-Liganden

5.1 Darstellung von $[(C_5H_3tBuSiMe_2NPtBu_3)Y(CH_2SiMe_3)_2]^{[42]}$



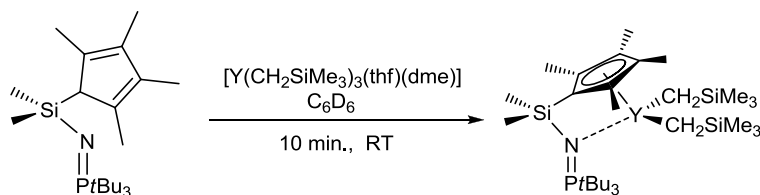
Eine Lösung von 120 mg Benzylkalium (0.92 mmol, 0.92 eq) in 10 mL THF wurde zu einer Lösung von 327 mg $(C_5H_4tBuSiMe_2NPtBu_3)$ (0.83 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF bei 0°C gegeben. Die Lösung verfärbte sich leicht grünlich und wurde langsam auf RT gebracht, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. In einem separaten Kolben wurden 312 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.83 mmol, 1.00 eq) und 156 mg $LiCH_2TMS$ (1.66 mmol, 2.00 eq) als Feststoffe vermengt und anschließend in THF bei -78°C suspendiert. Beide Suspensionen wurden für eine weitere Stunde gerührt, bevor die $[YCl_3(dme)_2]/LiCH_2TMS$ -Suspension zum Liganden per Kanüle bei -78°C überführt wurde. Der Feststoff löste sich schlagartig und die Lösung wurde über Nacht auf RT gebracht. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt. Es verblieb ein harzartiger Rückstand, der mit Hexan extrahiert wurde. Es wurde über eine Umkehrfritte über CELITE[®] filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt, und es wurde ein schaumartiger gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 6.70 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 6.55 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 6.48 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 3.61 (m, 6H, OMe), 1.49 (s, 9H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 1.15 (d, $^3J_{HP} = 13.1$ Hz, 27H, $PC(CH_3)_3$), 0.64 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.62 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.36 (s, 18H, $(Si(CH_3)_3)$), -0.46 (2xdd, $^2J_{HY} = 3.1$ Hz, $^2J_{HH} = 18.6$ Hz, 2H, $Y(CH_2SiMe_3)_2$), -0.53 (2xdd, $^2J_{HY} = 3.1$ Hz, $^2J_{HH} = 18.6$ Hz, 2H, $Y(CH_2SiMe_3)_2$). Die beiden letzten Signale sind überlagert und erscheinen als dq.

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 144.5 ($C_5H_3C(CH_3)_3$, 3-Cp), 116.9 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 115.2 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 110.8 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 40.1 (d, $^1J_{CP} = 53.6$ Hz, $P(C(CH_3)_3)_3$), 32.6 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 29.8 ($P(C(CH_3)_3)_3$), 25.3 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 5.2 ($SiCH_3$), 4.3 ($SiCH_3$), 4.7 ($CH_2Si(CH_3)_3$). Die Signale für $CH_2Si(CH_3)_3$ und für 1-Cp im Cp-Ring lassen sich nicht beobachten.

³¹P-NMR (C_6D_6 , 80.1 MHz): δ/ppm = 32.8.

5.2 Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Y(CH_2SiMe_3)_2]$ im NMR-Maßstab



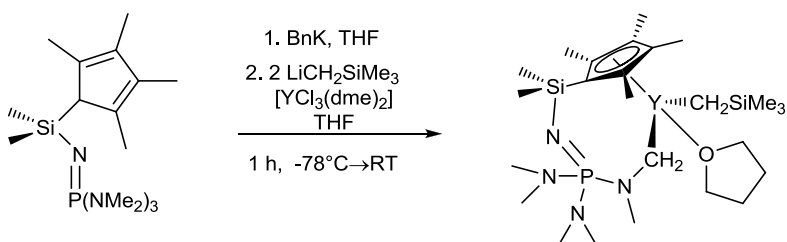
14.70 mg $C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3$ (37.0 μ mol, 1.00 eq) wurde in 0.2 mL C_6D_6 gelöst. Zu der hellbraunen Lösung wurde dann langsam, unter Schwenken eine Lösung von 30.69 mg $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (16.0 μ mol, 1.00 eq) in 0.2 mL C_6D_5Br getropft, und es wurde mit 0.2 mL C_6D_5Br nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3.59 (s, 4H, thf), 3.14 (s, 6H, dme), 2.94 (bs, 4H, dme), 2.43 (s, 6H, C_5Me_4), 2.15 (s, 6H, C_5Me_4), 1.36 (s, 4H, thf), 1.13 (d, $^3J_{H,P}$ = 12.6 Hz, 27H, $C(CH_3)_3$), 0.72 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.36 (bs, 18H, CH_2SiMe_3), -0.70 (bs, 4H, CH_2SiMe_3). Zudem entsteht genau ein Äquivalent TMS.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 125.2 (C_5Me_4), 122.1 (C_5Me_4), 111.1 (C_5Me_4 , 1-Cp), 71.1 (bs, dme), 68.5 (bs, thf), 61.0 (sehr bs, dme), 40.6 (d, $^1J_{CP}$ = 54.0 Hz, $P(C(CH_3)_3)_3$), 29.7 ($P(C(CH_3)_3)_3$), 25.6 (s, thf), 15.6 (C_5Me_4), 12.3 (C_5Me_4), 8.6 ($Si(CH_3)_2$), 5.2 (CH_2SiMe_3). Das Signal für $CH_2Si(CH_3)_3$ lässt sich nicht beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 31.7.

5.3 Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NP(NMe_2)_2(NMeCH_2))Y(CH_2SiMe_3)(thf)]$



Eine Lösung von 356 mg $(C_5H_4tBuSiMe_2NP(NMe_2)_3)$ (1.00 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF wurde mit festem 130 mg Benzylkalium (1.00 mmol, 1.00 eq) bei -78°C versetzt. Die Suspension verfärbte sich von Rot nach Gelb und wurde langsam auf RT gebracht, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und das Zentrifugat verworfen. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. Das entstandene Kaliumsalz des Liganden wurde bei 0°C in THF suspendiert.

In einem separaten Kolben wurden 375 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) und 188 mg $LiCH_2SiMe_3$ (2.00 mmol, 2.00 eq) als Feststoffe vermengt und anschließend in 6 mL THF bei 0°C suspendiert. Beide Suspensionen wurden für eine weitere Stunde gerührt, bevor die

Präkursor-Suspension zur Lösung des Liganden per Kanüle bei -78°C überführt wurde. Die Suspension wurde für 30 min. bei 0°C gerührt und anschließend wurden bei 0°C das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Es verblieb ein schaumartiger Rückstand, der mit Toluol extrahiert wurde und über CELITE[®] filtriert wurde. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt, und es wurde ein schaumartiger gelblicher Feststoff erhalten, der gut löslich in Benzol, Toluol und Hexan ist.

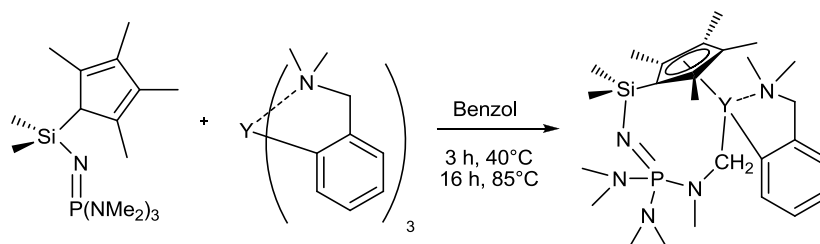
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3.26 (s, 4H, thf), 2.59 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 8.1 Hz, 3H, PNCH_3), 2.43 (bs, 6H, C_5Me_4), 2.41-2.37 (m, 12H, $2\times\text{PN}(\text{CH}_3)_2$), 2.02 (bs, 6H, C_5Me_4), 1.46 (dd, $^2J_{\text{HY}}$ = 2.9 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 22.7 Hz, 2H, PNCH_2Y), 1.34 (s, 4H, thf), 0.66 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.86 (bs, 2H, $\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 134.2 (m, C_5Me_4), 119.0 (m, C_5Me_4), 105.2 (m, C_5Me_4 , 1-Cp), 69.3 (thf), 62.2 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 33.9 Hz, $^1J_{\text{CY}}$ = 39.4 Hz, PNCH_2Y) 43.5 (PNCH_3), 37.3 (m, $2\times\text{PN}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 (d, $^1J_{\text{CY}}$ = 40.9 Hz, $\text{YCH}_2\text{SiMe}_3$), 25.4 (thf), 14.3 (C_5Me_4), 11.7 (C_5Me_4), 6.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.0 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 80.1 MHz): δ/ppm = 36.8 (d, $^3J_{\text{PY}}$ = 7.3 Hz).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2875 (bs), 1597 (w), 1454 (w), 1290 (w), 1243 (w), 1172 (m), 1142 (m), 1063 (m), 973 (s), 838 (s), 815 (s), 763 (w), 646 (w), 478 (m).

5.4 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NP}(\text{NMe}_2)_2(\text{NMeCH}_2))\text{Y}(\text{dmdba})]$



305 mg $[\text{Y}(\text{dmdba})_3]$ (0.62 mmol, 1.30 eq) und 171 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NP}(\text{NMe}_2)_3$ (0.48 mmol, 1.00 eq) wurden in 12 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde 3 h bei 40°C und über Nacht bei 85°C gerührt. Benzol und Dimethylbenzylamin wurden bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde in 4 mL Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde bei -30°C über Nacht gelagert. Die Suspension wurde zentrifugiert, daraufhin wurde die überstehende Lösung abdekantiert. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{PSiY}$, 577.0 g/mol): berechnet: C: 54.06, H: 8.20, N: 12.12; gefunden: C: 48.40, H: 7.85, N: 11.95.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 1H, Ph_m), 7.28-7.12 (m, 2H, Ph), 7.01 (m, 1H, Ph), 3.88 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.6 Hz, 1H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 3.29 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.6 Hz, 1H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 2.56 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 9.06 Hz, 3H, PNCH_3), 2.50 (s, 3H, C_5Me_4), 2.47 (s, 3H, C_5Me_4), 2.24 (d fällt mit d von 2.21 ppm zusammen, $^3J_{\text{HP}}$ = 10.0 Hz, 6H, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$), 2.21 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 10.6 Hz, 6H, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$), 2.05 (s, 6H, $\text{CH}_{2\text{bn}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (s, 3H, C_5Me_4), 1.81 (s, 3H, C_5Me_4), 1.46 (ddd, $^2J_{\text{HY}}$ = 1.8 Hz, $^2J_{\text{HH}}/^3J_{\text{HP}}$ = 16.4 Hz, $^2J_{\text{HH}}/^3J_{\text{HP}}$ = 10.6 Hz, 1H, $\text{PNCH}_{2\text{ab}}\text{Y}$),

1.18 (ddd, $^2J_{\text{HY}} = 1.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}}/^3J_{\text{HP}} = 16.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}}/^3J_{\text{HP}} = 10.7$ Hz, 1H, $\text{PNCH}_{2\text{ab}}\text{Y}$), 0.82 (s, 3H, SiCH_3), 0.67 (s, 3H, SiCH_3).

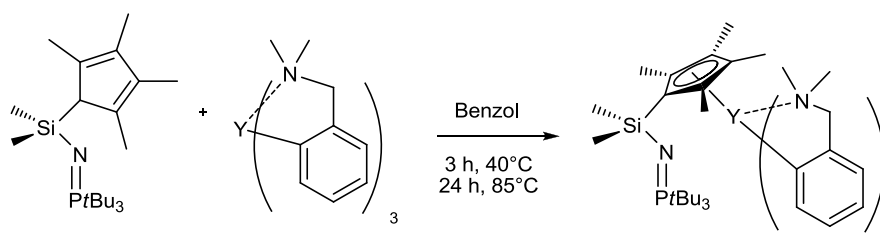
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta/\text{ppm} = 139.3$ (Ph_m), 129.2 (Ph), 127.2 (Ph), 125.0 (Ph), 69.0 ($\text{CH}_{2\text{bn}}$), 45.3 ($\text{CH}_{2\text{bn}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 44.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, PNCH_3), 38.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$), 37.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$), 14.8 (C_5Me_4), 14.2 (C_5Me_4), 11.9 (C_5Me_4), 11.8 (C_5Me_4), 6.6 (SiCH_3), 6.3 (SiCH_3). Die Signale für $\text{PNCH}_{2\text{ab}}\text{Y}$ und die quartären C-Atome des Cp-Ringes und des Phenylringes lassen sich nicht beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 30.7$ (bs).

EI-MS m/z (%) = 356 (1) $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]^+$, 235 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]^+$, 192 (97) $[\text{SiC}_5\text{N}_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2+\text{H}]^+$, 149 (46) $[\text{SiC}_5\text{N}_2\text{P}+\text{H}]^+$, 135 (50) $[\text{dmba}]^+$, 77 (18) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 44 (28) $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2875$ (bs), 1597 (w), 1453 (w), 1145 (m), 971 (s), 838 (m), 754 (w), 728 (m), 474 (m).

5.5 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$



317 mg $[\text{Y}(\text{dmba})_3]$ (0.64 mmol, 1.10 eq) und 229 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (0.58 mmol, 1.00 eq) wurden in 7.0 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde 3 h bei 40°C und 24 h bei 85°C gerührt. Benzol und $\text{H}(\text{dmba})$ wurden bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde in 5 mL Hexan aufgenommen. Nach 4 min. im Ultraschallbad wurde die Suspension bei -30°C über Nacht gelagert. Die Suspension wurde zentrifugiert, daraufhin wurde die überstehende Lösung abdekantiert. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. Einkristalle konnten bei -30°C aus einer Hexanlösung gewonnen werden. Ausbeute: 349 mg (0.46 mmol, 80%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{PSiY}$, 751.4 g/mol): berechnet: C: 65.49, H: 9.25, N: 5.59; gefunden: C: 68.26, H: 8.30, N: 5.56.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.94$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, Ph_m), 7.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, Ph), 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, Ph), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, Ph), 4.09 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 3.01 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 2.44 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.36 (s, 3H, C_5Me_4 , 2/5-Cp), 2.34 (s, 3H, C_5Me_4 , 2/5-Cp), 2.07 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.01 (s, 3H, C_5Me_4 , 3/4-Cp), 1.82 (s, 3H, C_5Me_4 , 3/4-Cp), 1.07 (d, $^3J_{\text{HP}} = 12.6$ Hz, 27H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 0.72 (s, 3H, SiCH_3), 0.43 (s, 3H, SiCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 202.3 MHz): $\delta/\text{ppm} = 188.0$ (d, $^1J_{\text{CY}} = 44.0$ Hz, Ph_Y), 146.3 (Ph_{ipso}), 138.8 (Ph_m), 129.2 (Ph_m), 127.2 (Ph_o), 125.2 (Ph_p), 70.1 ($\text{CH}_{2\text{bn}}$), 46.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 15.5 (C_5Me_4 , 2/5-Cp), 15.46 (C_5Me_4 , 2/5-Cp), 12.1 (C_5Me_4 , 3/4-Cp), 11.9 (C_5Me_4 , 3/4-Cp), 8.3 (SiCH_3), 7.8 (SiCH_3). Die Signale

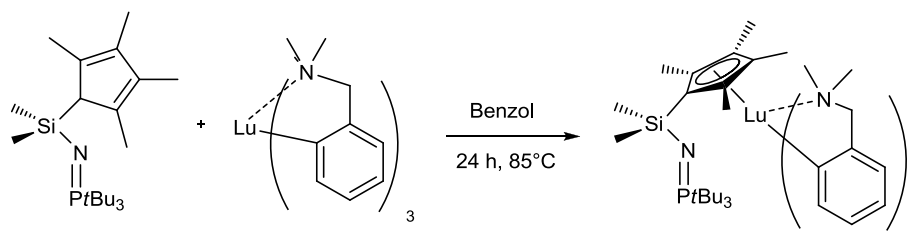
der quartären Kohlenstoffatome des Cp-Rings sind im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 29.7$.

EI-MS: m/z (%) = 395 (7) $[\text{Ligand}]^+$, 275 (23), 274 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NPtBu}_3]^+$, 218 (8), 120 (13), 105 (11.2), 91 (7), 44 (8) $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2908$ (m), 1597 (w), 1333 (s), 1238 (w), 1182 (w), 805 (m), 755 (w), 662 (m), 495 (m), 473 (m).

5.6 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Lu}(\text{dmba})_2]$



181 mg $[\text{Lu}(\text{dmba})_3]$ (0.31 mmol, 1.30 eq) und 95 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (0.24 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde 24 h bei 85°C gerührt. Benzol und $\text{H}(\text{dmba})$ wurden von der braunen Suspension bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde in 5 mL Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde bei -30°C über Nacht gelagert, es setzte sich ein farbloser Feststoff ab. Die Suspension wurde zentrifugiert, daraufhin wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der gelbliche Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Einkristalle konnten bei -30°C aus einer Hexanlösung gewonnen werden. Ausbeute: 157 mg (0.19 mmol, 78%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{41}\text{H}_{69}\text{LuN}_3\text{PSi}$, 837.4 g/mol): berechnet: C: 58.76, H: 8.30, N: 5.01; gefunden: C: 54.64, H: 8.20, N: 4.27.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.00$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, Ph_m), 7.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, Ph), 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H, Ph), 7.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, Ph), 4.15 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 3.02 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 2.50 (s, 6H, NCH_3), 2.35 (s, 3H, C_5Me_4 , 2/5-Cp), 2.30 (s, 3H, C_5Me_4 , 2/5-Cp), 2.02 (s, 6H, NCH_3), 1.94 (s, 3H, C_5Me_4 , 3/4-Cp), 1.82 (s, 3H, C_5Me_4 , 3/4-Cp), 1.07 (d, $^3J_{\text{HP}} = 12.6$ Hz, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.68 (s, 3H, SiCH_3), 0.47 (s, 3H, SiCH_3).

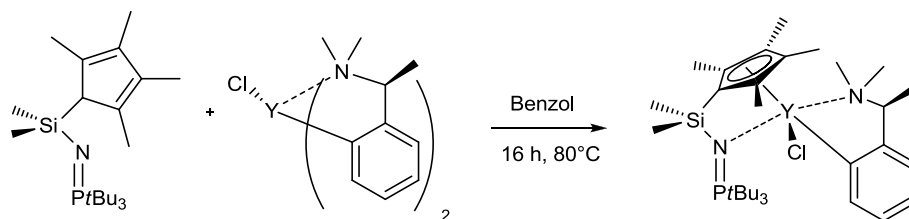
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 195.8$ (Ph_{Lu}), 146.4 (Ph_{ipso}), 139.9 (Ph_m), 129.2 (Ph_m), 125.2 (Ph_o), 124.7 (Ph_p), 70.2 ($\text{CH}_{2\text{bn}}$), 47.3 (NCH_3), 45.9 (NCH_3), 40.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.3$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 16.7 (C_5Me_4 , 2/5-Cp), 15.7 (C_5Me_4 , 2/5-Cp), 12.3 (C_5Me_4 , 3/4-Cp), 12.1 (C_5Me_4 , 3/4-Cp), 8.3 (SiCH_3), 8.0 (SiCH_3). Die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Cp-Rings sind im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 29.6$.

EI-MS: m/z (%) = 395 (7) $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3]^+$, 274 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NPtBu}_3]^+$, 218 (10), 160 (6), 105 (11) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NP}+\text{H}]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3033$ (m), 2867 (m), 1469 (w), 1423 (w), 1330 (s), 1260 (m), 1240 (m), 1181 (w), 1094 (m), 1017 (m), 800 (s), 755 (m), 737 (m), 712 (w), 663 (w), 619 (m), 494 (w), 473 (s), 447 (w).

5.7 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{tmba})\text{Cl}]$



87 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (0.27 mmol, 1.20 eq) wurden zusammen mit 126 mg $[\text{Y}(\text{tmba})_2\text{Cl}]$ (0.22 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Benzol gelöst und bei 80°C über Nacht gerührt. Die Lösung färbte sich schwarz. Benzol und $\text{H}(\text{tmba})$ wurden bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde mit 5 mL Hexan aufgenommen, gerührt und über Nacht bei -30°C gekühlt. Der farblose Niederschlag wurde nach Zentrifugieren und Dekantieren des Lösungsmittels im Feinvakuum bei 60°C getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.06$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H, Ph_m), 7.42 (m, 1H, Ph), 7.31 (m, 1H, Ph), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 1H, Ph), 4.24 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{bn}}\text{CH}_3$), 2.72 (s, 3H, C_5Me_4), 2.41 (s, 3H, C_5Me_4), 2.35 (s, 3H, C_5Me_4), 2.32 (s, 3H, NCH_3), 1.88 (s, 3H, NCH_3), 1.66 (s, 3H, C_5Me_4), 1.09 (d, $^3J_{\text{HP}} = 12.6$ Hz, 27H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 (s, 3H, SiCH_3), 0.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{\text{bn}}\text{CH}_3$), 0.81 (s, 3H, SiCH_3).

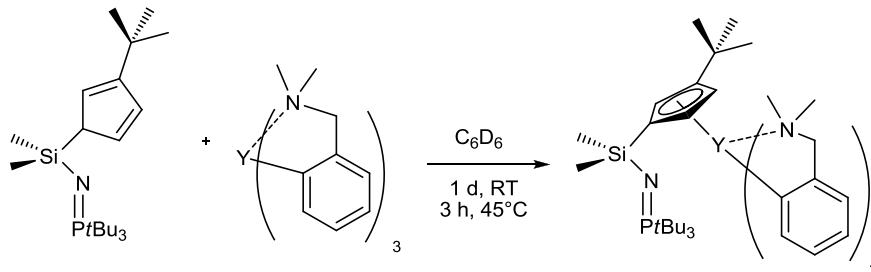
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 190.9$ (d, $^1J_{\text{CY}} = 50.5$ Hz, Ph_Y), 150.5 (Ph_{ipso}), 139.0 (Ph_m), 125.4 (Ph_m), 124.8 (Ph_o), 123.0 (Ph_p), 64.8 ($\text{CH}_{\text{bn}}\text{CH}_3$), 41.8 (NCH_3), 40.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 37.0 (NCH_3), 29.7 ($\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 16.2 (C_5Me_4), 15.8 (C_5Me_4), 12.4 (C_5Me_4), 12.2 (C_5Me_4), 8.7 (SiCH_3), 8.5 ($\text{CH}_{\text{bn}}\text{CH}_3$), 8.3 (SiCH_3). Die quartären Kohlenstoffatome des Cp-Rings sind nicht zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 30.9$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2968$ (m), 2907 (m), 1483 (w), 1404 (w), 1336 (s), 1238 (w), 1182 (w), 1072 (w), 921 (w), 835 (w), 818 (sm), 805 (m), 756 (m), 729 (w), 641 (m), 619 (w), 565 (m), 474 (sm).

5.8 Versuche zur Darstellung von *CpSiNP*- und *CpSiNC*-Aryl-Komplexen der Seltenerden

5.8.1 Versuch zur Darstellung von $[(C_5H_3tBuSiMe_2NPtBu_3)Y(dmha)_2]$



28.1 mg [Y(dmha)₃] (57.0 μmol, 1.08 eq) und 21.0 mg C₅Me₄HSiMe₂NPtBu₃ (53.0 μmol, 1.0 eq) wurden in 0.7 mL C₆D₆ gelöst. Die Lösung wurde einen Tag lang bei RT im NMR-Rohr gerührt. Dann wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

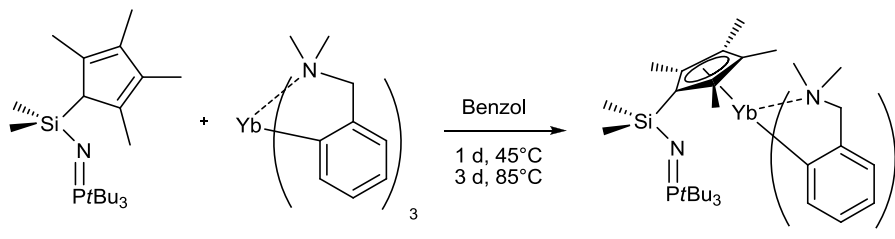
³¹P-NMR (202.3 MHz, C₆D₆): 32.9 (81%, Ligand), 29.8 (9%), 29.4 (10%).

Nun wurde auf 45°C für 3 h erhitzt.

³¹P-NMR (202.3 MHz, C₆D₆): 33.8 (25%, Ligand), 30.8 (35%), 30.4 (40%).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): nicht interpretierbar.

5.8.2 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Yb(dmha)_2]$



254 mg [Yb(dmha)₃] (0.44 mmol, 1.00 eq) und 174 mg C₅Me₄HSiMe₂NPtBu₃ (0.44 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde 24 h bei 45°C gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 32.9 (Ligand).

Die Lösung wurde weitere 3 Tage bei 85°C gerührt.

³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 32.7 (6.9%, Ligand), 21.3 (bs, 93.1%).

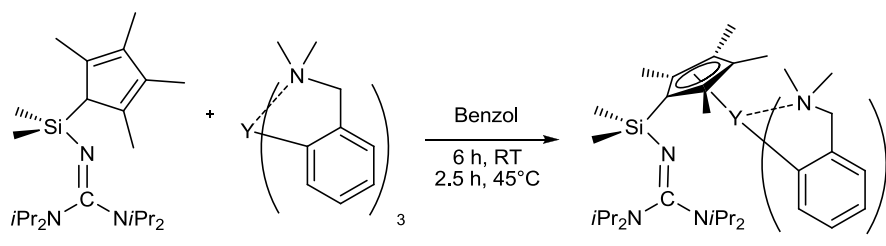
Nach einem weiteren Tag bei 85°C fällt ein beiger Niederschlag in der mittlerweile braunen Lösung aus:

³¹P-NMR (C₆D₆, 121.5 MHz): δ/ppm = 21.3 (bs).

Benzol und dmha wurden von der braunen Suspension bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wurde in 5 mL Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde bei -30°C über Nacht gelagert, es setzte sich ein farbloser Feststoff ab. Die Suspension wurde zentrifugiert, daraufhin wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der hellbraune Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

5.8.3 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NiPr_2)_2)Y(dmba)_2]$



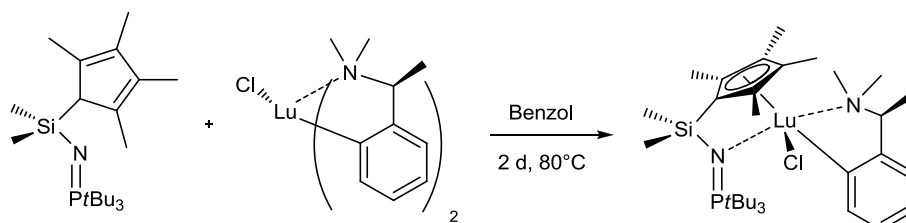
216 mg $[Y(dmba)_3]$ (0.44 mmol, 1.00 eq) und 177 mg $C_5Me_4HSiMe_2NCN(NiPr_2)_2$ (0.44 mmol, 1.00 eq) wurden in 7 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde 6 h bei RT gerührt. Es wurden zur Reaktionskontrolle 0.5 mL der Reaktionslösung in ein kleines SCHLENK-Rohr überführt, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in C_6D_6 aufgenommen.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = Signale der Edukte.

Die Reaktionslösung wurde auf 45°C für 2.5 h erhitzt. Es wurden 0.5 mL der Reaktionslösung in ein kleines Schlenkrohr überführt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in C_6D_6 aufgenommen.

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3 verschiedene Septetts gleicher Intensität für die CH-Gruppe der $CN(NiPr_2)_2$ -Einheit sprechen für 3 Spezies.

5.8.4 Versuch der Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)Lu(tmba)Cl]$



96 mg $[Lu(tmba)_2Cl]$ (0.19 mmol, 1.30 eq) und 57 mg $C_5Me_4HSiMe_2NPtBu_3$ (0.14 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Benzol gelöst und zwei Tage lang bei 80°C gerührt. Die Lösung färbte sich braun. Benzol und $H(tmba)$ wurden bei 50°C im Feinvakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde mit 5 mL Hexan aufgenommen, gerührt und über Nacht bei -30°C gekühlt. Der farblose Niederschlag wurde nach Zentrifugieren und Dekantieren des Lösungsmittels im Feinvakuum bei 50°C getrocknet.

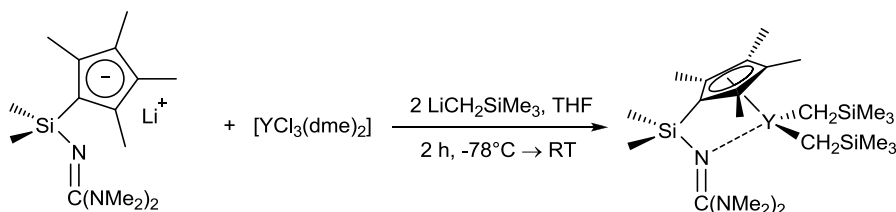
1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = nicht interpretierbar.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 32.9 (15%, Ligand), 31.8 (85%).

5.9 Versuche zur Darstellung von *CpSiN=P*- und *CpSiN=C-Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerden

5.9.1 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NMe_2)_2)Y(CH_2SiMe_3)_2]$

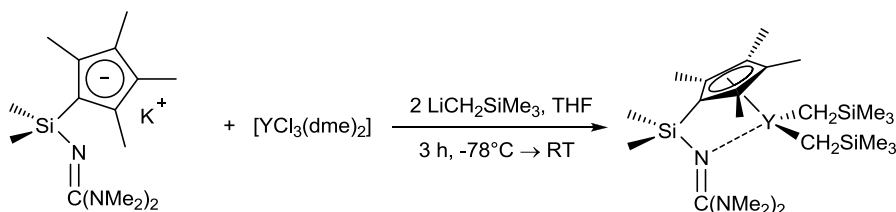
a) Umsetzung des Lithiumsalzes des Liganden mit $[YCl_3(dme)_2]$ und $LiCH_2TMS$



Zu 143 mg des Lithiumsalzes (0.50 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF wurde bei -78°C eine Suspension bestehend aus 199 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq) und 98 mg $LiCH_2TMS$ (1.00 mmol, 2.00 eq) in 5 mL THF hinzugefügt. Die Lösung wurde unter Rühren auf RT gebracht und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum von der gelben Lösung entfernt. Der entstehende gelbe Feststoff wurde in Hexan aufgenommen und die Suspension über eine Umkehrfritte abfiltriert. Nach der Filtration bildete sich erneut ein Niederschlag. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein orange gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar

b) Umsetzung des Kaliumsalzes des Liganden mit $[YCl_3(dme)_2]$ und $LiCH_2TMS$

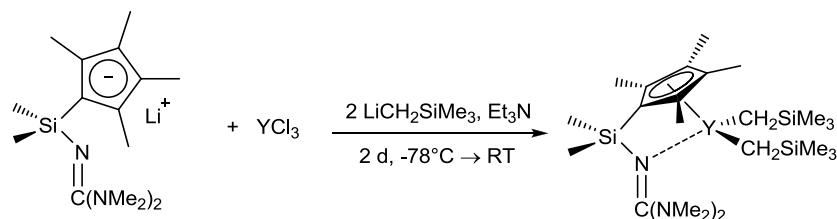


Zu dem *in situ*, aus 210 mg $C_5Me_4HSiMe_2NC(NMe_2)_2$ (0.71 mmol, 1.00 eq) und 92 mg BnK (0.71 mmol, 1.00 eq), erzeugten $(C_5Me_4SiMe_2NC(NMe_2)_2)K$ in THF wurde bei -78°C eine Lösung bestehend aus 267 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.71 mmol, 1.0 eq) und 134 mg $LiCH_2TMS$ (1.42 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die vorher hellbraune Suspension veränderte ihre Farbe nach Grün, und es wurde weitere 3 h gerührt. Es wurde eine hellgelbe Suspension mit braunem Niederschlag erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

c) Umsetzung mit YCl_3 und $LiCH_2TMS$ in Triethylamin

Experimenteller Teil

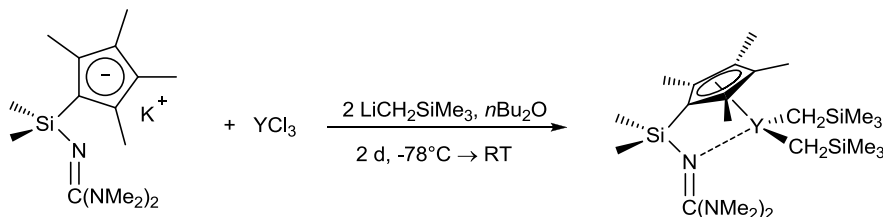


Zu einer Suspension von 214 mg $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}(\text{NMe}_2)_2)\text{Li}$ (0.72 mmol, 1.01 eq) in Et_3N wurde bei -78°C ein Gemisch aus 139 mg wasserfreiem YCl_3 (0.71 mmol, 1.00 eq) und 135 mg LiCH_2TMS (1.43 mmol, 1.99 eq) hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 2 d gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, und der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen. Die erhaltene hellgelbe Suspension wurde zentrifugiert und die Lösung durch abdekandieren von dem hellgelben Feststoff abgetrennt. Sowohl von der Lösung als auch von dem Feststoff wurde das überschüssige Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum des hexanlöslichen Feststoffes in C_6D_6 aufgenommen. Der entstandene Feststoff, welcher unlöslich in Hexan ist, wurde mit Toluol gewaschen, und es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum in d^8 -THF gemessen.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

^1H -NMR (d^8 -THF, 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

a) Umsetzung mit YCl_3 und 2 eq LiCH_2TMS in $n\text{Bu}_2\text{O}$



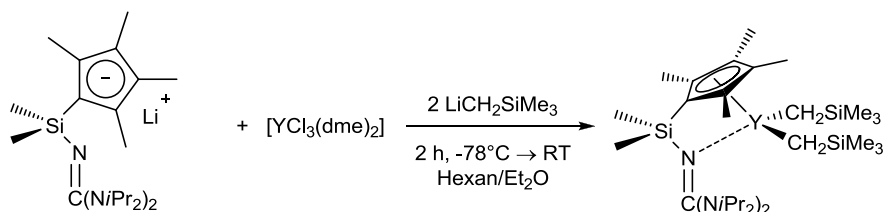
Zu einer Lösung von 88.1 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}(\text{NMe}_2)_2$ (0.30 mmol, 1.00 eq) in 8 mL Et_2O wurde eine Suspension von 39.0 mg BnK (0.30 mmol, 1.00 eq) in 6 mL Et_2O bei 0°C zugegeben. Es wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel vollständig entfernt. Zu dem farblosen Rückstand wurden 10 mL $n\text{Bu}_2\text{O}$ gegeben, und es wurde bei -78°C ein Gemisch aus 59 mg wasserfreiem YCl_3 (0.30 mmol, 1.00 eq) und 56 mg LiCH_2TMS (0.60 mmol, 2.00 eq) hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam auf RT gebracht und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, und der Rückstand 6 Stunden im Feinvakuum getrocknet, bevor er mit Hexan versetzt wurde.

Die erhaltene hellgelbe Suspension wurde zentrifugiert und die Lösung durch Abdekandieren von dem orangen Feststoff abgetrennt. Das Lösungsmittel der überstehenden Lösung wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein oranges Öl erhalten, welches im Feinvakuum getrocknet wurde.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

5.9.2 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NC(NiPr_2)_2)Y(CH_2SiMe_3)_2]$

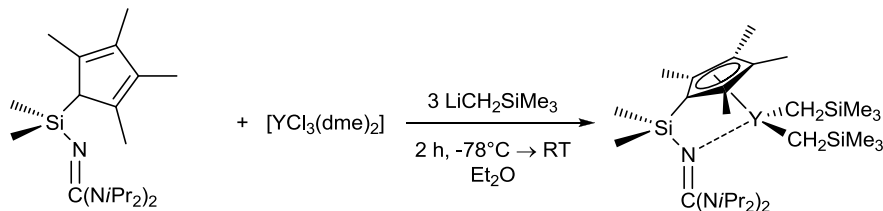
- a) Umsetzung des *in situ* erzeugten Lithiumsalzes des Liganden mit $[YCl_3(dme)_2]$ und $LiCH_2TMS$



Zu 195 mg $C_5Me_4HSiMe_2NC(NiPr_2)_2$ (0.50 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Hexan wurden bei 0°C 0.31 mL *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan, 0.50 mmol, 1.00 eq) gegeben und 2 h bei RT gerührt. Es wurde auf -78°C abgekühlt. Es wurden 215 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.57 mmol, 1.19 eq) in 8 mL Et_2O zu der Suspension hinzugefügt. 104 mg $LiCH_2TMS$ (1.09 mmol, 2.27 eq) in 5 mL Hexan wurden langsam hinzugefügt. Die Lösung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum von der gelben Suspension entfernt. Der entstehende gelbe Feststoff wurde in Hexan aufgenommen und die Suspension über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurde ein orange-gelber Feststoff erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): nicht interpretierbar

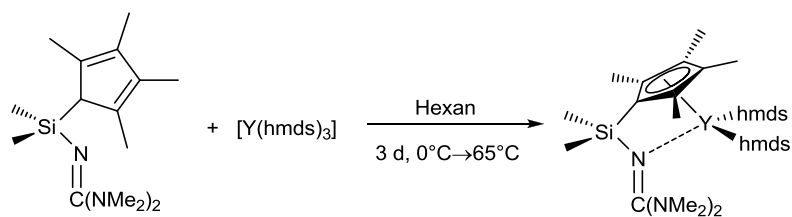
- b) Umsetzung des Liganden mit $[YCl_3(dme)_2]$ und 3 eq $LiCH_2TMS$



Zu 195 mg $C_5Me_4HSiMe_2NC(NiPr_2)_2$ (0.50 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Hexan wurden bei -78°C 215 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.57 mmol, 1.19 eq) in 8 mL Et_2O hinzugefügt. 160 mg $LiCH_2TMS$ (1.69 mmol, 3.50 eq) in 10 mL Hexan wurden langsam hinzugefügt. Die Lösung wurde unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum von der gelben Suspension entfernt. Der entstehende gelbe Feststoff wurde in Hexan aufgenommen und die Suspension über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, und es wurde ein orange gelber Feststoff erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): nicht interpretierbar.

5.9.3 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4HSiMe_2NC(NMe_2)_2)Y(hmnds)_2]$



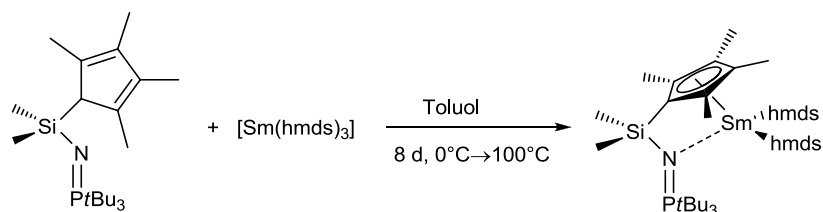
Zu 250 mg $C_5Me_4HSiMe_2NC(NMe_3)_2$ (0.85 mmol, 1.00 eq) gelöst in Hexan wurden bei 0°C 484 mg $[\text{Y}(\text{hmnds})_3]$ (0.85 mmol, 1.00 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren langsam auf RT gebracht und 2 d gerührt. Es wurde eine Probe von 1 mL aus dem Reaktionsgemisch entnommen, von dieser wurde das Lösungsmittel entfernt und von dem entstandenen weißgelben Feststoff ein ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 aufgenommen. In dem Spektrum waren die Signale der Edukte zu erkennen. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf 45°C erwärmt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nochmals wurde eine Probe gezogen, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der entstandene Feststoff per ^1H -NMR-Spektroskopie in C_6D_6 untersucht.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): Signale der Edukte.

Das Reaktionsgemisch wurde letztlich auf 65°C erhitzt und für einen Tag bei dieser Temperatur gerührt. Durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums in C_6D_6 wurde festgestellt, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): Signale der Edukte.

5.9.4 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4HSiMe_2NPtBu_3)Sm(hmnds)_2]$



Zu 205 mg $C_5Me_4HSiMe_2NPtBu_3$ (0.52 mmol, 1.00 eq) gelöst in Toluol wurden bei 0°C 227 mg $[\text{Sm}(\text{hmnds})_3]$ (0.53 mmol, 1.03 eq) gegeben.

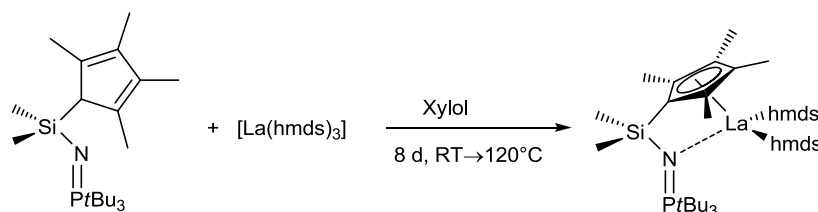
Ein Tag bei RT: ^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 33.6$ (Ligand).

Ein weiterer Tag bei 80°C : ^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 33.6$ (Ligand).

Ein weiterer Tag bei 100°C : ^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 33.9$ (7%), 33.1 (75%, Ligand), 32.8 (18%).

Nach weiteren fünf Tagen bei 100°C : ^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 33.8$ (10%), 33.0 (60%, Ligand), 32.7 (20%), 31.7 (10%).

5.9.5 Versuch zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)La(hmnds)_2]$



Zu 195 mg $C_5Me_4HSiMe_2NPtBu_3$ (0.49 mmol, 1.00 eq) gelöst in Xylol wurden bei RT 227 mg $[La(hmnds)_3]$ (0.52 mmol, 1.06 eq) gegeben.

Ein Tag bei 80°C: ^{31}P -NMR (Xylol, 121.5 MHz): $\delta/ppm = 33.5$ (Ligand).

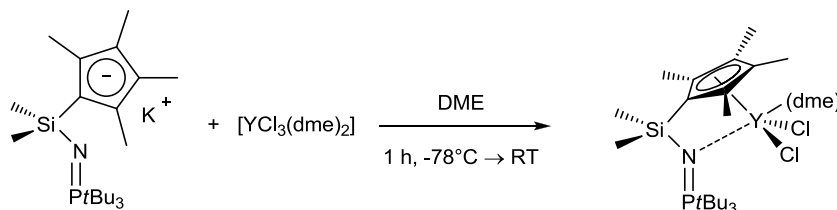
Zwei weitere Tage bei 100°C: ^{31}P -NMR (Xylol, 121.5 MHz): $\delta/ppm = 33.3$ (94%, Ligand), 32.6 (6%).

Ein weiterer Tag bei 120°C: ^{31}P -NMR (Xylol, 121.5 MHz): $\delta/ppm = 32.8$ (80%, Ligand), 32.2 (20%).

Nach vier weiteren Tagen bei 120°C: ^{31}P -NMR (Xylol, 121.5 MHz): $\delta/ppm = 33.8$ (10%), 33.1 (40%, Ligand), 32.4 (33%), 31.7 (17%).

5.9.6 Versuche zur Darstellung von $[(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)YCl_2]$

a) Umsetzung mit $[YCl_3(dme)_2]$ in DME

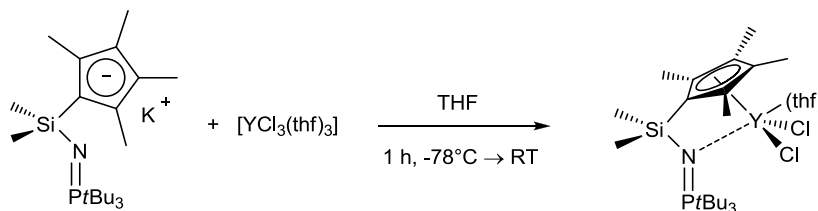


86 mg $[YCl_3(dme)_2]$ (0.23 mmol, 1.00 eq) und 100 mg $(C_5Me_4SiMe_2NPtBu_3)K$ (0.23 mmol, 1.00 eq) wurden bei RT jeweils in 10 mL DME suspendiert. Nach 10 min. Rühren wurde die Suspension des Kaliumsalzes zu der $[YCl_3(dme)_2]$ -Suspension zugespritzt. Nach einer Stunde wurde eine farblose Suspension erhalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit DME gewaschen und getrocknet.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/ppm = 70.8$ (66%), 39.5 (10%), 35.1 (34%) (Ligand).

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

a) Umsetzung mit $[YCl_3(thf)_3]$ in THF

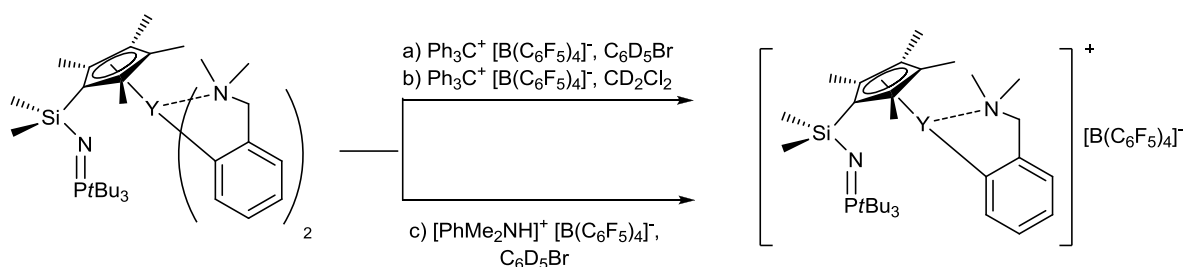


95 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.23 mmol, 1.00 eq) und 100 mg $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{K}$ (0.23 mol, 1.00 eq) wurden bei RT jeweils in 10 mL THF suspendiert. Nach 10 min. Rühren wurde das suspendierte Kaliumsalz zu $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ hinzugesetzt. Nach einer Stunde wurde eine farblose Suspension erhalten.

^{31}P -NMR (THF, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 34.6$ (Ligand).

5.10 Reaktivitätsstudien mit $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$

5.10.1 Versuch zur Darstellung kationischer Spezies im NMR-Maßstab



a) 12.01 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$ (16.0 μmol , 1.00 eq) wurde in 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ gelöst. Zu der hellbraunen Lösung wurde langsam unter Schwenken eine Suspension von 30.69 mg $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (16.0 μmol , 1.00 eq) in 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ getropft, und es wurde mit 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Bildung mehrerer Produkte gleichen Integrals ($\delta/\text{ppm} = 69.9, 69.5, 52.0, 38.6$). Das ^1H -NMR-Spektrum lässt sich nicht interpretieren.

b) 11.68 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$ (15.9 μmol , 1.00 eq) wurde in 0.4 mL CD_2Cl_2 gelöst. Zu der hellbraunen Lösung wurde langsam unter Schwenken eine Lösung von 15.13 mg $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (16.4 μmol , 1.03 eq) in 0.2 mL CD_2Cl_2 getropft, und es wurde mit 0.2 mL CD_2Cl_2 nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 69.1$ (55%), 48.8 (45%).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): lässt sich nicht interpretieren.

Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt (YOUNG-NMR-Rohr mit Aufsatz). Es wurde mit 0.6 mL Benzol gewaschen und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rückstand wurde im Feinvakuum getrocknet und erneut in 0.6 mL CD_2Cl_2 aufgenommen.

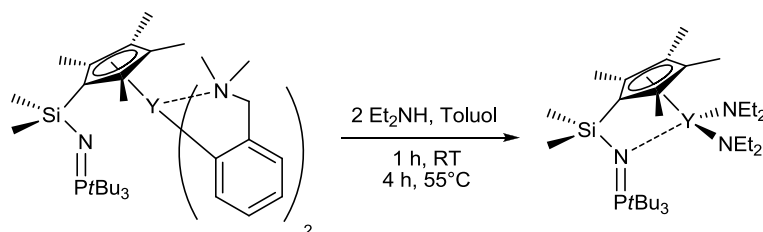
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 69.2$.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 1.35$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$ Hz, HNPtBu_3).

c) 16.82 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$ (22.8 μmol , 1.00 eq) wurde in 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ gelöst, und es wurde mit 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ nachgespült. Zu der hellbraunen Lösung wurde dann langsam, unter Schwenken eine Suspension von 19.22 mg $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (24.0 μmol , 1.05 eq) in 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-

spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Bildung mehrerer Produkte gleichen Integrals ($\delta/\text{ppm} = 71.2, 70.7, 63.9, 50.3$). Das ^1H -NMR-Spektrum lässt sich nicht interpretieren.

5.10.2 Versuch zur Darstellung von *CpSiNP*-Amido-Komplexen



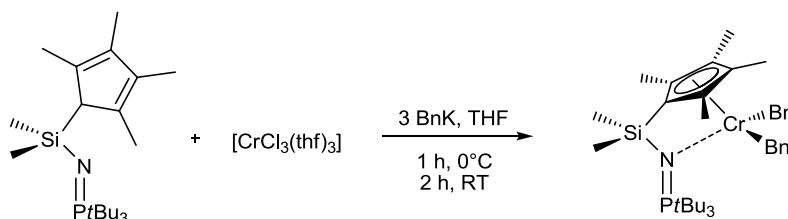
110 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$ (0.15 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Toluol gelöst. Zu der hellbraunen Lösung wurden langsam 19.22 mg HNEt_2 (0.30 mmol, 2.00 eq) zugetropft. Es wurde eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle nach 1 h bei RT durchgeführt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 29.9$ (Edukt). Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 55°C für 4 h erhitzt:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 32.7$ (20%, Ligand), 29.9 (80%, Edukt).

5.11 Versuche zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen des Chroms

5.11.1 Darstellung von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$

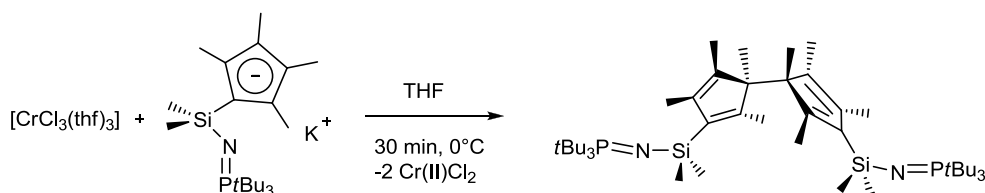


Eine Lösung von 395 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (1.00 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF wurde zu einer Suspension von 374 mg $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ (1.00 mmol, 1.00 eq) in 6 mL THF bei 0°C gegeben. Die violette Suspension veränderte sich rein optisch nicht. Nun wurden bei 0°C 390 mg Benzylkalium (3.00 mmol, 3.00 eq) über ein Übergangsstück als Feststoff dazugegeben. Die Suspension verfärbte sich von Rot nach Grün und wurde langsam auf RT gebracht, wobei ein grüngelber Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde vom Zentrifugat entfernt. Es sind lediglich Signale im diamagnetischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums zu beobachten.

Zu der Suspension wurde die Suspension des Kaliumsalzes in THF hinzugefügt und für 30 min. bei 0°C gerührt. Anschließend wurde bei 0°C das Lösungsmittel im Feinvakuum

entfernt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist kein Signal mehr vorhanden. Kristallisierungsversuche sind leider fehlgeschlagen.

5.11.2 Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3)_2$



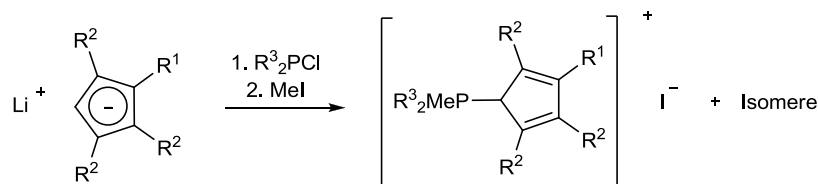
Eine Lösung von 396 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NPtBu}_3$ (1.00 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF wurde mit 130 mg festem Benzylkalium (1.0 mmol, 1.00 eq) bei 0°C versetzt. Die Suspension verfärbte sich von Rot nach Gelb und wurde langsam auf RT gebracht, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Feinvakuum entfernt und der entstandene Feststoff in Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und das Zentrifugat verworfen. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. Das entstandene Kaliumsalz des Liganden wurde bei 0°C in THF suspendiert.

In einem separaten Kolben wurden 380 mg $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ (1.02 mmol, 1.02 eq) in 6 mL THF bei 0°C suspendiert. Zu der Suspension wurde die Suspension des Kaliumsalzes in THF hinzugefügt und für 30 min. bei 0°C gerührt. Anschließend wurde bei 0°C das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich kein Signal mehr beobachten. Der schaumartige Rückstand wurde mit Toluol extrahiert und über CELITE[®] filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt und es wurde ein schaumartiger gelblicher Feststoff erhalten. Es konnten Kristalle aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -30°C erhalten werden, die sich bei RT sehr gut in Dichlormethan lösen.

Die Einkristallstrukturmessung zeigte, dass sich durch eine oxidative Addition ein Dimer aus zwei Ligandeneinheiten gebildet hatte. Die Verbindung konnte leider nicht für weitere Analytik reproduziert werden.

6 Cyclopentadienyliden-phosphorane

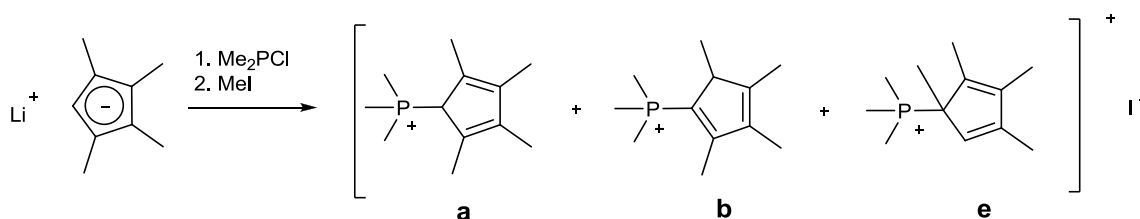
6.1 Darstellung von Cyclopentadienyliden-Phosphoniumiodiden (C₅R¹R²₃HPMeR³)I (R¹ = *t*Bu, Me; R² = H, Me; R³ = Me, Ph)



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einer 1:1-Mischung von Et₂O und Pentan werden x mg des entsprechenden Lithiumcyclopentadiens (1.00 eq) suspendiert. Es werden x mg einer R₂PCl-Lösung (R³ = Me, Ph, xM in Toluol, 1.00 eq) zugegeben und 5 h gerührt. Es wird über CELITE[®] filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wird im Feinvakuum unter Kühlung entfernt, da das Produkt (im Fall von R³ = Me) leicht flüchtig ist. Das verbleibende Öl wird in Et₂O aufgenommen und bei 0°C werden x mg MeI (0.90 eq) zugegeben. Es wird über Nacht bei RT gerührt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Et₂O gewaschen. Nach dem Filtrieren über eine Umkehrfritte wird das Reaktionsprodukt 6 h im Feinvakuum getrocknet.

6.1.1 Darstellung von (C₅Me₄HPMe₃)I^[43]

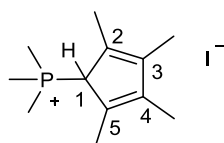


Mengenangabe: 8.26 g Lithiumtetramethylcyclopentadienid (64.50 mmol, 1.00 eq), 54.9 mL Me₂PCl-Lösung (1.3 M in Toluol, 70.90 mmol, 1.10 eq), 3.62 mL MeI (58.00 mmol, 0.90 eq), 250 mL Et₂O/Pentan.

Ausbeute: 16.9 g (52.1 mmol, 81%); Produkt: farbloser Feststoff.

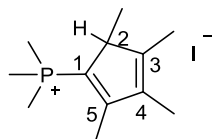
Elementaranalyse (C₁₂H₂₂IP, 324.1 g/mol): berechnet: C: 44.46, H: 6.84; gefunden: 44.42, H: 6.84

³¹P-NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ/ppm = 30.4 (7%), 24.4 (59%), 7.6 (33%).



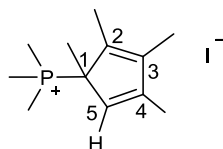
a: ¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ/ppm = 4.78 (d, ²J_{HP} = 23.6 Hz, 1H, C₅Me₄H, 1-Cp), 2.13 (d, ²J_{HP} = 13.7 Hz, 9H, PMe₃), 2.05 (s, 6H, C₅Me₄, 3,4-Cp), 1.83 (d, ⁴J_{HP} = 4.2 Hz, 6H, C₅Me₄, 2,5-Cp).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): δ /ppm = 144.3 (d, $^2J_{CP}$ = 7.8 Hz, C₅Me₄, 2,5-Cp), 128.0 (d, $^3J_{CP}$ = 5.3 Hz, C₅Me₄, 3,4-Cp), 51.9 (d, $^1J_{CP}$ = 41.3 Hz, C₅Me₄, 1-Cp), 14.6 (C₅Me₄, 3,4-Cp), 11.6 (d, $^3J_{CP}$ = 1.9 Hz, C₅Me₄, 2,5-Cp), 9.2 (d, $^1J_{CP}$ = 52.4 Hz, PMe₃).



b: ¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ /ppm = 3.26 (m, 1H, C₅Me₄H, 2-Cp), 2.38 (d, $^2J_{HP}$ = 13.9 Hz, 9H, PMe₃), 2.23 (m, 3H, C₅Me₄, 5-Cp), 1.92 (s, 3H, C₅Me₄, 4-Cp), 1.80 (bs, 3H, C₅Me₄, 3-Cp), 1.22 (d, $^4J_{HP}$ = 7.5 Hz, 3H, C₅Me₄, 2-Cp).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): δ /ppm = 163.7 (d, $^2J_{CP}$ = 11.1 Hz, C₅Me₄, 5-Cp), 154.1 (d, $^3J_{CP}$ = 7.9 Hz, C₅Me₄, 4-Cp), 136.9 (d, $^3J_{CP}$ = 15.4 Hz, C₅Me₄, 3-Cp), 116.2 (d, $^1J_{CP}$ = 94.6 Hz, C₅Me₄, 1-Cp), 52.5 (d, $^2J_{CP}$ = 13.2 Hz, C₅Me₄, 2-Cp), 15.8 (d, $^3J_{CP}$ = 4.2 Hz, C₅Me₄, 2-Cp), 15.2 (C₅Me₄, 5-Cp), 13.0 (d, $^1J_{CP}$ = 57.6 Hz, PMe₃), 12.6 (C₅Me₄, 4-Cp), 10.6 (C₅Me₄, 3-Cp).



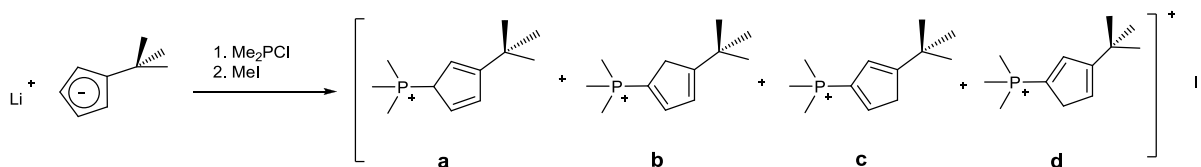
e: ¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ /ppm = 1.50 (d, $^3J_{HP}$ = 18.8 Hz, 3H, C₅Me₄, 1-Cp), 1.80 (m, 3H, C₅Me₄, 4-Cp, überlagert von anderem Isomer, durch 2D-Spektroskopie ermittelt), 1.87 (m, 3H, C₅Me₄, 3-Cp), 1.98 (m, 3H, C₅Me₄, 2-Cp), 2.06 (d, $^2J_{HP}$ = 13.3 Hz, 9H, PMe₃), 5.89 (m, 1H, C₅Me₄H, 5-Cp).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.1 (d, $^1J_{CP}$ = 52.7 Hz, PMe₃), 11.2 (d, $^4J_{CP}$ = 1.2 Hz, C₅Me₄, 3-Cp), 12.2 (s, C₅Me₄, 4-Cp), 14.1 (d, $^3J_{CP}$ = 1.8 Hz, C₅Me₄, 2-Cp), 14.4 (d, $^2J_{CP}$ = 3.3 Hz, C₅Me₄, 1-Cp), 51.2 (d, $^1J_{CP}$ = 42.3 Hz, C₅Me₄, 1-Cp), 126.1 (d, $^2J_{CP}$ = 3.4 Hz, C₅Me₄, 5-Cp), 136.9 (d, $^2J_{CP}$ = 2.0 Hz, C₅Me₄, 2-Cp), 142.7 (d, $^3J_{CP}$ = 6.7 Hz, C₅Me₄, 4-Cp), 150.0 (d, $^3J_{CP}$ = 8.7 Hz, C₅Me₄, 3-Cp).

ESI/MS: m/z (%) = 197.2 (100) [C₅Me₄HPMe₃]⁺.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ = 2960 (m), 2889 (m), 2858 (m), 1303 (m), 1294 (m), 973 (s), 888 (w), 879 (w), 771 (m), 666 (m), 493 (m).

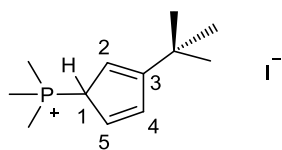
6.1.2 Darstellung von (C₅H₄tBuPMe₃)I



Mengenangabe: 3.00 g Lithium-*tert*-butylcyclopentadienid (23.0 mmol, 1.00 eq), 18.9 mL Me₂PCl-Lösung (1.3 M in Toluol, 24.6 mmol, 1.07 eq), 1.30 mL MeI (20.70 mmol, 0.90 eq), 150 mL Et₂O/Pentan.

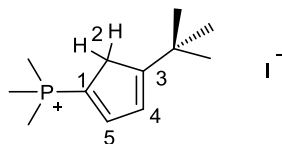
Ausbeute: 5.1 g (15.70 mmol, 76%); Produkt: farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: ($C_{12}H_{22}IP$, 324.18 g/mol) berechnet: C: 44.46, H: 6.84, N: 0; gefunden: C: 45.14, H: 6.64, N: 0.



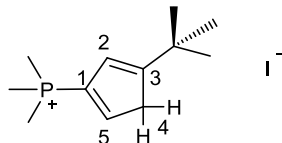
a: 1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ/ppm = 6.94 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 5-Cp), 6.57 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 4-Cp, überlagert von Isomer **d**), 6.04 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 2-Cp), 5.20 (bd, $^2J_{HP}$ = 24.0 Hz, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 2.21 (d, $^2J_{HP}$ = 16.0 Hz, 9H, PMe_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ/ppm = 47.5 (d, $^1J_{CP}$ = 45.3 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 29.7 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 8.8 (d, $^1J_{CP}$ = 54.3 Hz, PMe_3). Das Signal für $C_5H_4C(CH_3)_3$ ist nicht sichtbar. Die Signale von 2-, 3-, 4- und 5-Cp sind zwar vorhanden, lassen sich jedoch aufgrund von Überlagerungen mit Signalen anderer Isomere und zu schwachen Signalen im HMBC-Spektrum nicht genau zuordnen.



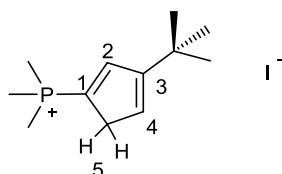
b: 1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ/ppm = 7.62 (ddt, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, $^3J_{HP}$ = 12.06 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 5-Cp), 6.58 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 4-Cp), 3.54 (bs, 2H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 2-Cp), 2.48 (d, $^2J_{HP}$ = 12.1 Hz, 9H, PMe_3 , überlagert von Isomer **b**), 1.23 (s, 9H, $C_5H_4C(CH_3)_3$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ/ppm = 157.8 (d, $^3J_{CP}$ = 15.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 3-Cp), 150.8 (d, $^2J_{CP}$ = 11.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$ überlagert von Isomer **b**, 5-Cp), 134.0 (d, $^3J_{CP}$ = 15.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 4-Cp), 125.4 (d, $^1J_{CP}$ = 93.6 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 43.4 (d, $^2J_{CP}$ = 13.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 2-Cp), 32.2 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 29.7 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 11.7 (d, $^1J_{CP}$ = 57.3 Hz, PMe_3).



c: 1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ/ppm = 7.46 (ddt, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, $^3J_{HP}$ = 12.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 5-Cp), 6.37 (m, 1H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 2-Cp), 3.57 (bs, 2H, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 4-Cp), 2.45 (d, $^3J_{HP}$ = 12.0 Hz, 9H, PMe_3 , überlagert von Isomer **c**), 1.27 (s, 9H, $C_5H_4C(CH_3)_3$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ/ppm = 173.2 (d, $^3J_{CP}$ = 7.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 3-Cp), 150.8 (d, $^2J_{CP}$ = 11.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$ überlagert von Isomer **c**, 5-Cp), 124.9 (d, $^2J_{CP}$ = 15.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 2-Cp), 121.1 (d, $^1J_{CP}$ = 96.6 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 1-Cp), 43.2 (d, $^2J_{CP}$ = 13.1 Hz, $C_5H_4C(CH_3)_3$, 4-Cp), 34.3 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 30.7 ($C_5H_4C(CH_3)_3$), 11.7 (d, $^1J_{CP}$ = 58.3 Hz, PMe_3).



d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.38 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2/4-Cp), 6.57 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2/4-Cp, überlagert von Isomer **a**), 3.50 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 2.30 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.0 Hz, 9H, PMe_3), 1.22 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ/ppm = 91.5 (m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 43.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 32.3 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 59.4 Hz, PMe_3). Das Signal für $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ist nicht sichtbar. Die Signale von 2-, 3- und 4-Cp sind zwar vorhanden, lassen jedoch aufgrund von Überlagerungen mit anderen Isomeren und zu schwachen Signalen im HMBC-Spektrum nicht genau zuordnen.

Es fehlen 2-, 3-, 4-, 5-Cp in Isomer **a** und 2-, 3-, 4-Cp in Isomer **d**. Es können vier Signale mit Kopplungskonstanten und drei weitere schwache Signale identifiziert werden:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ/ppm = 148 (d, J = 6.00 Hz), 139.1 (d, J = 7.71 Hz), 128.7 (d, J = 4.00 Hz), 123.2, 122.7, 119.7, 117.5 (d, J = 4.64 Hz).

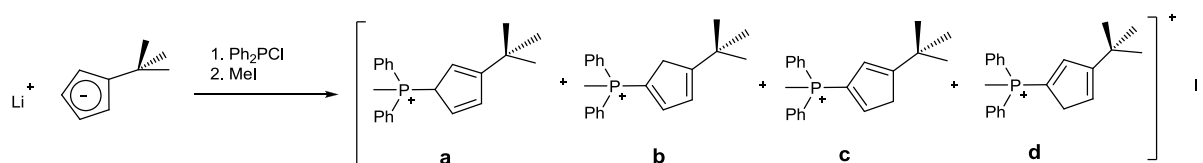
Das Signal für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ist nicht sichtbar.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121.5 MHz): δ/ppm = **a**: 25.8 (7%), **c**: 11.9 (30%), **b**: 11.2 (53%), **d**: 3.6 (10%).

ESI/MS: m/z (%) = 197.1 (100) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_3$] $^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3027 (m), 1.632 (w), 1362 (m), 1300 (m), 1124 (s), 1078 (m), 968 (s), 913 (m), 898 (m), 880 (m), 772 (m), 686 (m), 656 (m), 492 (m), 435 (m).

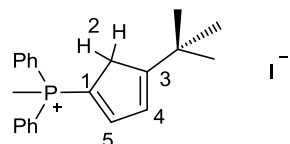
6.1.3 Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPPH}_2\text{Me})\text{I}$



Mengenangabe: 3.00 g ($\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}$)Li (23.4 mmol, 1.20 eq), 4.20 mL Ph_2PCl -Lösung (23.4 mmol, 1.20 eq), 1.22 mL MeI (19.5 mmol, 1.00 eq), 150 mL Et_2O /Hexan.

Ausbeut: 3.95 g (14.90 mmol, 76%); Produkt: gelber, feinkristalliner Feststoff.

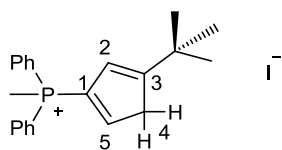
Elementaranalyse: ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{PI}$, 448.32 g/mol) berechnet: C: 58.94, H: 5.85, N: 0; gefunden: C: 59.15, H: 6.32, N: 0.



b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.40-6.99 (m, 10H, Ph), 6.92 (bs, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 6.15 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 2.97 (bs, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 2.47 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.0 Hz, 3H, PMe , überlagert von Isomer **b**), 0.68 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ/ppm = 157.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.9 Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 155.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 135.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 134.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, Ph_p), 132.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.0 Hz, Ph_m), 130.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.8 Hz, Ph_o), 117.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 100.6 Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 44.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp),

32.1 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.4$ Hz, PMe). Das Signal für Ph_{ipso} konnte nicht zugeordnet werden.



c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.40\text{--}6.99$ (m, 10H, Ph), 6.80 (bs, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 5.88 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 3.01 (bs, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 2.43 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz, 3H, PMe , überlagert von Isomer c), 0.68 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta/\text{ppm} = 174.9$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 155.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 134.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, Ph_p), 132.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, Ph_m), 130.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, Ph_o), 125.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 119.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.5$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 43.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 34.3 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.5 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.4$ Hz, PMe). Das Signal für Ph_{ipso} konnte nicht zugeordnet werden.

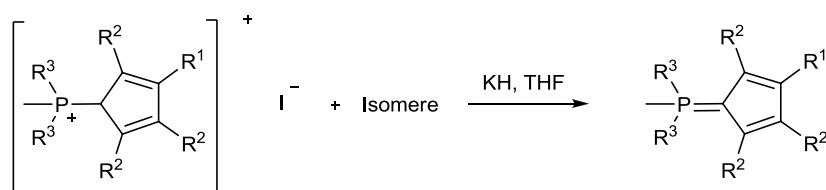
Die Resonanzen für die Isomere **a** und **d** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten nicht zugeordnet werden. Aufgrund der Verschiebungen im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum, lässt sich mit ziemlicher Sicherheit eine Analogie zum korrespondierenden Phosphin $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2$ ^[15] und zum Phosphoniumsalz ($\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_3$)I (Kapitel 6.1.2) ziehen.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = \text{a: } 19.8$ (3.2%), **c:** 13.5 (25.8%), **b:** 13.1 (66.2%), **d:** 12.7 (4.8%).

ESI/MS m/z (%) = 321.4 (100%) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPPh}_2\text{Me}$].

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2869$ (m), 1463 (s), 883 (s), 743 (s), 619 (s).

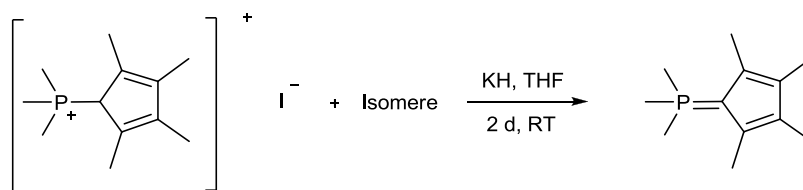
6.2 Darstellung von Cyclopentadienyliden-Phosphoranen $\text{C}_5\text{R}^1\text{R}^2_3\text{PR}^3_2\text{Me}$ ($\text{R}^1 = \text{tBu, Me}$; $\text{R}^2 = \text{H, Me}$; $\text{R}^3 = \text{Me, Ph}$)



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

X mg des Phosphoniumsalzes (1.00 eq) und x mg KH (1.30 eq) werden in 150 mL THF suspendiert und x d bei RT gerührt. Anschließend wurde über $\text{CELITE}^{\text{®}}$ filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff wird mindestens einen Tag im Feinvakuum getrocknet um Rückstände an THF vollständig zu entfernen (ist noch THF vorhanden, lassen sich auch in Toluol Salze wie KI mitschleppen). Nun wird der Feststoff in Toluol aufgenommen, über $\text{CELITE}^{\text{®}}$ filtriert und dreimal mit Toluol gewaschen. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat im Feinvakuum entfernt.

6.2.1 Darstellung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ ^[43]



Mengenangabe:, 7.41 g ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$)I (22.9 mmol, 1.00 eq), 1.31 g Kaliumhydrid (32.8 mmol, 1.44 eq), 150 mL THF.

Ausbeute: 3.78 g (19.3 mmol, 84%); Produkt: rosé-beiger Feststoff. Einkristalle konnten aus seiner THF-Hexam-Mischung bei -30°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz): δ/ppm = 2.02 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.74 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.65 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.2 Hz, 9H, PMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.25 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.00 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.90 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.8 Hz, 9H, PMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.35 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.25 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 0.76 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.8 Hz, 9H, PMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^5\text{-Pyridin}$, 300.1 MHz): δ/ppm = 2.34 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.26 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.66 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.0 Hz, 9H, PMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 75.5 MHz): δ/ppm = 117.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 18.1 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 115.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.9 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 70.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 107.6 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 14.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.7 Hz, PMe_3), 13.4 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 10.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ/ppm = 120.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 17.6 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 117.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.5 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 72.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 108.4 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 16.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.8 Hz, PMe_3), 13.8 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 10.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 119.34 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 116.69 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 72.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 107.3 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 15.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.3 Hz, PMe_3), 14.4 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 11.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}^5\text{-Pyridin}$, 75.5 MHz): δ/ppm = 118.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 18.2 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp) 117.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.0 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 74.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 107.9 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 15.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.2 Hz, PMe_3), 14.5 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 12.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp).

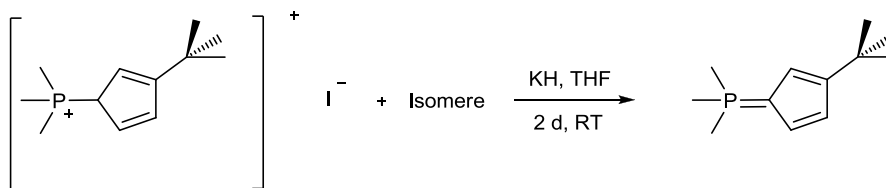
$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 121.5 MHz): δ/ppm = -3.2.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121.5 MHz): δ/ppm = -2.3.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = -5.4.

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^5\text{-Pyridin}$, 121.5 MHz): δ/ppm = -2.8.

6.2.2 Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_3$



Mengenangabe: 6.5 g ($\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_3$)I (20.0 mmol), 1.14 mg KH (28.4 mmol), 180 mL THF.
Ausbeute: 3.28 g (16.7 mmol, 82%). Produkt: farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{P}$, 196.3 g/mol) berechnet: C: 73.43, H: 10.78, N: 0; gefunden: C: 72.81, H: 10.31, N: 0.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 6.78 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.37 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.21 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.72 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.72 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.2 Hz, 9H, PMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz): δ/ppm = 5.96-5.88 (m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.69 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.6 Hz, 9H, PMe_3), 1.19 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 141.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.8 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 111.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 16.2 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 111.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 17.9 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 106.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.7 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 113.3 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 33.6 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.7 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 13.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 59.6 Hz, PMe_3).

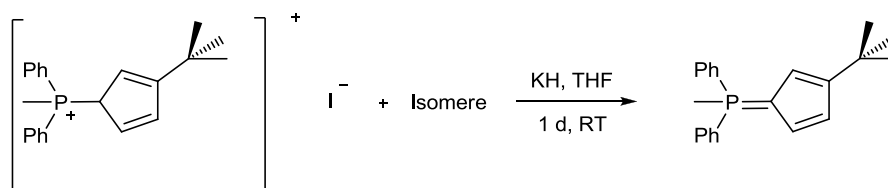
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = -4.2.

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 121.5 MHz): δ/ppm = -2.2.

EI-MS: m/z (%) = 196 (24) $[\text{M}]^+$, 181 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2974 (m), 2943 (m), 2903 (m), 1290 (w), 1202 (m), 1176 (w), 1093 (m), 978 (m), 952 (m), 941 (m), 909 (m), 863 (w), 767 (s), 746 (w), 687 (w), 662 (s), 609 (w).

6.2.3 Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me}$



Mengenangabe: 1.10 g ($\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me}$)I (2.47 mmol, 1.00 eq), 136 mg KH (3.40 mmol, 1.38 eq), 100 mL THF.

Ausbeute: 628 mg (1.96 mmol, 79%); Produkt: gelber Feststoff.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{P}$, 320.4 g/mol) berechnet: C: 82.47, H: 7.86, N: 0; gefunden: C: 82.47, H: 7.33, N: 0.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 7.35-6.85 (m, 10H, PPh_2 + 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.43-6.38 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 15.0 Hz, 3H, PMe), 1.67 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300.1 MHz): δ/ppm = 7.64-7.55 (m, 10H, PPh_2), 6.31 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 6.10-6.09 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4,5-Cp), 2.56 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.1 Hz, 3H, PMe), 1.29 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 400.1 MHz): δ/ppm = 7.66-7.24 (m, 10H, PPh_2), 6.07 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.91-5.76 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.33 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.0 Hz, 3H, PMe), 1.21 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ/ppm = 142.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.3 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 133.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, PPh_p), 132.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.6 Hz, PPh_m), 129.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.4 Hz, PPh_o), 125.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 89.4 Hz, PPh_{ipso}), 113.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 14.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 110.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.5 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 109.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 14.9 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 80.2 (d,

$^1J_{\text{CP}} = 118.9 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 32.5 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.7 ($\text{C}_5\text{H}_3\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 12.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 62.2 \text{ Hz}$, PMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 137.0$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 133.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6 \text{ Hz}$, PPh_o), 129.33 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 11.8 \text{ Hz}$, PPh_m), 129.30 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.5 \text{ Hz}$, PPh_p), 113.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.4 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 109.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.3 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 107.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 89.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 120.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 33.2 (s, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.6 (s, $\text{C}_5\text{H}_3\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 12.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 62.5 \text{ Hz}$, PMe). Das Signal für das $\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{-C}$ -Atom ist nicht sichtbar.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 4.5$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Et_2O , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 5.8$.

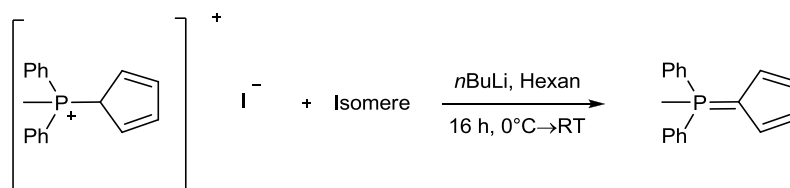
$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 6.4$.

EI-MS: m/z (%) = 320.2 (21) $[\text{M}]^+$, 305.1 (100) $[\text{M-CH}_3]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2951$ (w), 2896 (m), 1202 (m), 1090 (m), 880(m), 740 (s), 689 (s), 666 (s), 530 (m), 499(s), 465 (s), 450 (s).

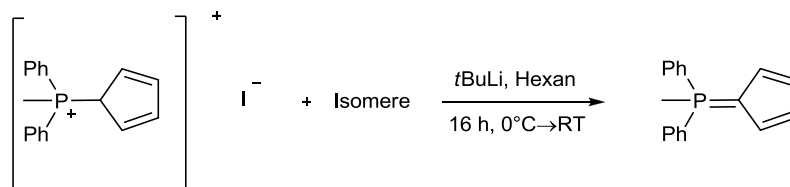
6.2.4 Optimierung der Synthese von $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Me}^{[44]}$

a) Deprotonierung mit 4 eq $n\text{BuLi}$



94 mg ($\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2\text{Me}$)I (0.31 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Hexan suspendiert. Bei 0°C wurden 0.81 mL einer $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M in Hexan, 1.30 mmol, 4.19 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Es wurden vorsichtig 2 mL H_2O auf die Reaktionslösung geben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 3 mL Toluol gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 18.9 mg (68 μmol , 23%) eines beigen Feststoffes erhalten.

b) Deprotonierung mit 1.3 eq $t\text{BuLi}$

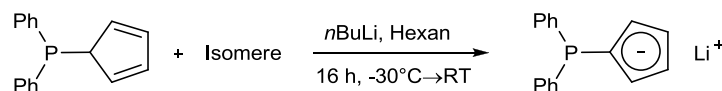


92 mg ($\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2\text{Me}$)I (0.30 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Hexan suspendiert. Bei 0°C wurden 0.26 mL einer 1.5 molaren $t\text{BuLi}$ -Lösung in Pentan (0.39 mmol, 1.30 eq) zugetropft. Nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht wurde durch $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle festgestellt, dass lediglich Signale des Phosphoniumsalzes vorhanden waren. Auch nach Zugabe von Et_2O lief die Reaktion nicht vollständig ab.

c) Deprotonierung mit 2.0 eq BnK

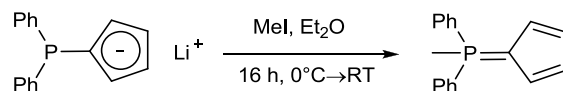


92 mg ($\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2\text{Me}$)I (0.30 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Et_2O vorgelegt und bei 0°C wurden 39 mg Benzylkalium (0.30 mmol, 1.00 eq) zugeben. Nach 2 h wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie festgestellt, dass lediglich Signale des Phosphoniumsalzes zu beobachten sind. Es wurde ein weiteres Äquivalent (39 mg) Benzylkalium (0.3 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Et_2O zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurden vorsichtig 2 mL H_2O auf die Reaktionslösung geben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 3 mL Toluol gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Als Produkt wurden 116 mg eines braunen Pulvers erhalten. Dieses wurde nochmal für vier Stunden am Feinvakuum getrocknet und das Produkt anschließend mit Hexan extrahiert. Es wurden 17.5 mg (65 μmol , 21% Ausbeute) erhalten.

d) Änderung des Syntheseweges: Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Li}$,^[45] anschließende Umsetzung mit MeI

1.05 g $\text{C}_5\text{H}_4\text{Na}$ (11.9 mmol, 1.05 eq) wurde in 30 mL Pentan suspendiert und 2.03 mL Ph_2PCl (11.4 mmol, 1.00 eq) wurden bei -30°C zugespritzt. Es wurde 2 h gerührt und langsam auf RT gebracht. Vier weitere Stunden wurde bei RT gerührt und dann die Suspension zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und bei 0°C mit 7.09 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M in Hexan, 11.4 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Es wurde erneut 2 h bei RT gerührt und die Suspension zentrifugiert. Die überstehende gelbe Lösung wurde abdekantiert, der weiße Feststoff nochmals mit 2 mL Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Es wurden 2.49 g (9.72 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

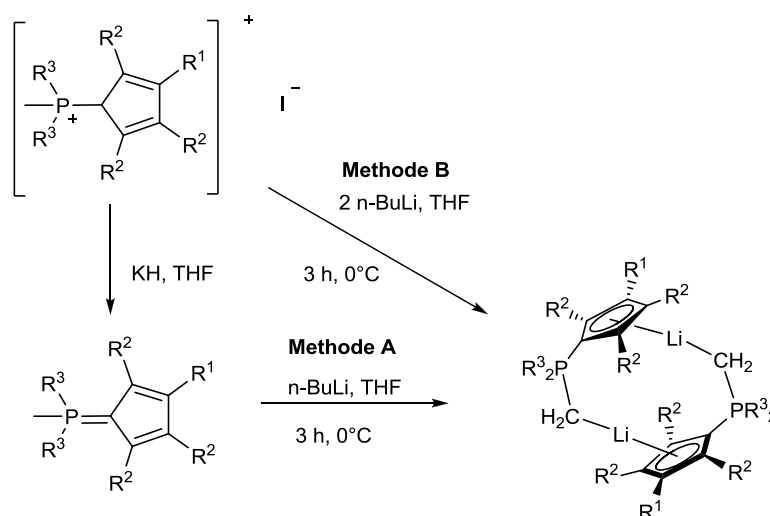
^{31}P -NMR (d^5 -Pyridin, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = -19.5$.



Bei 0°C wurden 70 mg $(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{Li}$ (0.27 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Et_2O vorgelegt. Es wurden 17 μL MeI (0.27 mmol, 1.00 eq) zugetropft und über Nacht wurde die Reaktionslösung gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde in Hexan aufgenommen, über eine Umkehrfritte über CELITE[®] filtriert und zweimal mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 253 mg (0.96 mmol, 26% Ausbeute) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{31}P -NMR (Et_2O , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.1$

6.3 Darstellung von *CpPC*-Lithiumphosphoniumdiyliden $[(C_5R^1R^2R^3PR^3_2CH_2)Li]_2$ ($R^1 = tBu, Me$; $R^2 = H, Me$; $R^3 = Me, Ph$)



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

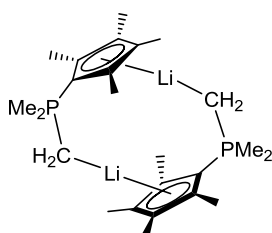
Methode A: Deprotonierung des Phosphorylids

In x mL THF werden x mg Phosphorylid (1.00 eq) vorgelegt und auf -78°C herunter gekühlt. Zu der Lösung werden x mg einer *n*BuLi-Lösung in Hexan (1.00 eq) zugespritzt, und es wird eine Stunde bei 0°C gerührt. Nun wird die Reaktionslösung auf RT gebracht und das Lösungsmittel sofort im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wird in x mL Hexan oder Pentan aufgenommen, die Suspension zentrifugiert, das Zentrifugat abdekantiert und eingengt.

Methode B: Zweifache Deprotonierung des Phosphoniumsalzes

In 10 mL THF werden x mg $(C_5Me_4PMe_3H)I$ (1.00 eq) vorgelegt und auf 0°C herunter gekühlt. Zu der farblosen Suspension werden x mg einer *n*BuLi-Lösung in Hexan (2.00 eq) zugespritzt, und es wird eine Stunde bei 0°C gerührt. Nun wird die farblose Reaktionslösung auf RT gebracht und das Lösungsmittel sofort im Feinvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in x mL Hexan oder Pentan aufgenommen, über eine Umkehrfritte filtriert und es wird zweimal mit Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum vom Filtrat entfernt.

6.3.1 Darstellung von $[(C_5Me_4PMe_2CH_2)Li]_2$



Methode A: Deprotonierung des Phosphorylids

Mengenangabe: 101 mg $C_5Me_4PMe_3$ (0.52 mmol, 1.04 eq), 0.31 mL $nBuLi$ -Lösung (1.6 M in Hexan (0.50 mmol, 1.00 eq), 5 mL THF.

Ausbeute: 61 mg (0.31 mmol, 61%); Produkt: farbloser Feststoff.

Methode B: Zweifache Deprotonierung des Phosphoniumsalzes

Mengenangabe: 162 mg $(C_5Me_4HPMe_3)I$ (0.50 mmol, 1.0 eq), 0.63 mL $nBuLi$ -Lösung (1.6 M in Hexan (1.00 mmol, 2.0 eq), 10 mL THF.

Ausbeute: 86 mg (0.40 mmol, 87%); Produkt: farbloser Feststoff.

Elementaranalyse: $(C_{12}H_{21}LiP, 201.9 \text{ g/mol})$ berechnet: C: 71.28, H: 9.97, N: 0, Li: 3.43; gefunden: C: 60.83, H: 9.60, N: 0, Li: 3.86.

1H -NMR (d^8 -thf, 250.1 MHz): $\delta/ppm = 2.13$ (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.88 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.51 (d, $^2J_{HP} = 12.5 \text{ Hz}$, 6H, PMe_2), -0.56 (d, $^2J_{HP} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, PCH_2Li).

1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/ppm = 3.57$ (s, 4H, thf), 2.25 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.20 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.41 (s, 4H, thf), 1.16 (d, $^2J_{HP} = 12.2 \text{ Hz}$, 6H, PMe_2), -0.46 (d, $^2J_{HP} = 11.7 \text{ Hz}$, 2H, PCH_2Li).

^{13}C -NMR (d^8 -thf, 62.5 MHz): $\delta/ppm = 114.3$ (d, $^2J_{CP} = 14.4 \text{ Hz}$, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 113.7 (d, $^3J_{CP} = 13.1 \text{ Hz}$, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 91.7 (d, $^1J_{CP} = 108.1 \text{ Hz}$, C_5Me_4 , 1-Cp), 22.8 (d, $^1J_{CP} = 51.3 \text{ Hz}$, PMe_2), 14.1 (s, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 11.4 (d, $^3J_{CP} = 1.9 \text{ Hz}$, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 4.8 (d, $^1J_{CP} = 44.4 \text{ Hz}$, PCH_2Li).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 62.5 MHz): $\delta/ppm = 115.4$ (d, $^2J_{CP} = 13.6 \text{ Hz}$, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 114.3 (d, $^3J_{CP} = 12.6 \text{ Hz}$, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 67.8 (thf), 25.7 (thf), 21.0 (d, $^1J_{CP} = 52.4 \text{ Hz}$, PMe_2), 13.5 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 10.8 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.1 (m, PCH_2Li).

Das Signal für C_5Me_4 , 1-Cp sind nicht sichtbar.

^{31}P -NMR (d^8 -thf, 161.9 MHz): $\delta/ppm = 5.1$.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/ppm = 10.3$.

7Li -NMR (d^8 -thf, 155.4 MHz): $\delta/ppm = 1.1$.

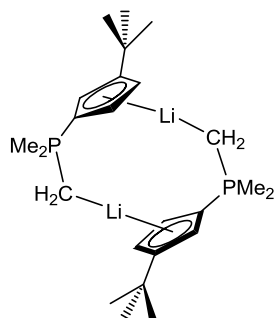
7Li -NMR (Pentan, 155.4 MHz): $\delta/ppm = -5.9$.

7Li -NMR (C_6D_6 , 155.4 MHz): $\delta/ppm = -6.4$.

MS (EI): m/z (%) = 196 (5) $[C_5Me_4PMe_3]^+$, 181 (10), 92 (65), 77 (100).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 2910$ (bs), 2858 (bs), 1387 (w), 1308 (s), 1018 (w), 938 (m), 899 (m), 765 (s), 692 (m), 464 (s).

6.3.2 Darstellung von $[(C_5H_3tBuPMe_2CH_2)Li]_2$



Methode A: Deprotonierung des Phosphorylids

Experimenteller Teil

Mengenangabe: 77.0 mg $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_3$ (0.39 mmol, 1.00 eq), 0.25 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M in Hexan, 0.39 mmol, 1.00 eq), 8 mL THF.

Ausbeute: 53 mg (0.26 mmol, 67%); Produkt: farbloser, feinkristalliner Feststoff.

Methode B: Zweifache Deprotonierung des Phosphoniumsalzes

Mengenangabe: 150 mg $(\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_3)\text{I}$ (0.46 mmol, 1.00 eq), 58 mL $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M in Hexan, 0.92 mmol, 2.00 eq), 10 mL THF.

Ausbeute: 86 mg (0.43 mmol, 93%); Produkt: farbloser, feinkristalliner Feststoff.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{LiP}$, 201.9 g/mol) berechnet: C: 71.28, H: 9.97, N: 0, Li: 3.43; gefunden: C: 69.00, H: 9.88, N: 0, Li: 3.88.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 6.32 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 6.18 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 6.15 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 3.57 (m, 4H, thf), 1.50 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (m, 4H, thf), 1.06 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.5 Hz, 6H, PMe_2), -0.59 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.4 Hz, 2H, PCH_2Li).

$^1\text{H-NMR}$ (250.0 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): δ/ppm = 5.82-5.77 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 5.7-5.72 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 5.70-5.65 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 1.42 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.5 Hz, 6H, PMe_2), 1.20 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.59 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 10.1 Hz, 2H, PCH_2Li).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 138.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.9 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 107.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 14.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 106.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.6 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 103.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.9 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 82.0 (bs, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 67.8 (thf), 33.4 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.8 (thf), 19.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 47.9 Hz, PMe), 19.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.6 Hz, PMe), -4.2 (bm, PCH_2Li).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 62.5 MHz): δ/ppm = 135.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.8 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 109.1 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 106.7 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 14.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 104.8 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 14.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 112.5 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 33.5 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 52.5 Hz, PMe_2), -0.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 39.4 Hz, PCH_2Li). Koordiniertes thf lässt sich durch längeres Trocknen entfernen.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 7.0.

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 161.9 MHz): δ/ppm = 6.3.

$^7\text{Li-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 155.4 MHz): δ/ppm = -2.4.

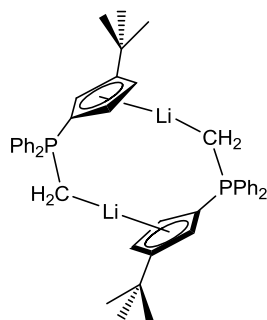
$^7\text{Li-NMR}$ (Pentan, 155.4 MHz): δ/ppm = -6.6.

$^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , 155.4 MHz): δ/ppm = -7.0.

MS (EI): m/z (%) = 196 (75) [$\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_3$] $^+$, 181 (100), 105 (32).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2964 (bs), 2941 (bs), 1199 (m), 1091 (m), 943 (s), 899 (m), 797 (s), 737 (s), 713 (s), 687 (s), 493 (m), 433 (m).

6.3.3 Darstellung von $[(C_5H_3tBuPh_2PCH_2)Li]_2$



Methode A: Deprotonierung des Phosphorylids

Mengenangabe: 157 mg $C_5H_3tBuPPh_2Me$ (0.49 mmol, 1.00 eq), 0.31 mL einer $nBuLi$ -Lösung (1.6 M in Hexan, 0.49 mmol, 1.00 eq), 10 mL Et_2O .

Ausbeute: 146 mg (0.45 mmol, 91% Ausbeute); Produkt: beiger Feststoff.

Methode B: Zweifache Deprotonierung des Phosphoniumsalzes

Mengenangabe: 155 mg $(C_5H_4tBuPPh_2Me)I$ (0.347 mmol, 1.00 eq), 0.45 mL einer $nBuLi$ -Lösung in Hexan (0.720 mmol, 2.07 eq), 8 mL Et_2O .

Ausbeute: 53 mg (0.26 mmol, 67%); Produkt: farbloser kristalliner Feststoff; Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei 4°C erhalten werden.

Elementaranalyse ($C_{22}H_{25}PLi$, 326.3 g/mol): berechnet: C: 80.97, H: 7.41, N: 0, Li: 2.12; gefunden: C: 76.75, H: 7.47, N: 0 Li: 2.22.

1H -NMR (d^8 -thf, 400.1 MHz): δ/ppm = 7.66-7.24 (m, 10H, PPh_2), 6.07 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 5.91-5.76 (m, 2H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 1.19 (s, 9H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), -0.01 (d, $^2J_{HP}$ = 12.0 Hz, 2H, PCH_2Li).

1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): δ/ppm = 7.61-7.30 (m, 4H, PPh), 7.20-6.94 (m, 6H, PPh), 6.44-6.43 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 6.32-6.28 (m, 2H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 3.55 (s, 4H, thf), 1.45 (s, 9H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 1.39 (s, 4H, thf), 0.06 (d, $^2J_{HP}$ = 9.1 Hz, 2H, PCH_2Li).

^{13}C -NMR (d^8 -thf, 62.5 MHz): δ/ppm = 140.7 ($C_5H_3C(CH_3)_3$, 3-Cp), 132.6 (d, $^4J_{CP}$ = 2.5 Hz, Ph_p), 132.5 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 9.4 Hz, $PPh_{o,m}$), 127.7 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 10.6 Hz, $PPh_{o,m}$), 130.4 (d, $^1J_{CP}$ = 85.6 Hz, PPh_{ipso}), 115.4 (d, $^2J_{CP}$ = 15.6 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 5-Cp), 112.6 (d, $^3J_{CP}$ = 18.1 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 4-Cp), 107.8 (d, $^2J_{CP}$ = 15.6 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 2-Cp), 75.4 (d, $^1J_{CP}$ = 125.5 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 1-Cp), 33.7 (s, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 32.6 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), -2.7 (d, $^1J_{CP}$ = 38.8 Hz, PCH_2Li).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 62.5 MHz): δ/ppm = 138.8 ($C_5H_3C(CH_3)_3$, 3-Cp), 132.3 (d, $^3J_{CP}$ = 9.6 Hz, PPh_m), 130.5 ($Ph_{o/p}$), 128.5-127.7 (m, $Ph_{o/p}$, von Benzol überlagert), 129.7 (d, $^1J_{CP}$ = 110.9 Hz, PPh_{ipso}), 111.3 (m, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 4-Cp), 107.2 (m, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 2-Cp, 5-Cp), 67.9 (thf), 33.3 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 32.2 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 25.8 (thf), -4.5 ppm (sehr schwaches breites Signal in der Grundlinie, PCH_2Li). Das Signal für $C_5H_3C(CH_3)_3$, 1-Cp ist nicht sichtbar.

^{31}P -NMR (Hexan, 121.5 MHz): δ/ppm = 21.4.

^{31}P -NMR (d^8 -thf, 161.9 MHz): δ/ppm = 20.3.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 19.9.

7Li -NMR (C_6D_6 , 155.4 MHz): δ/ppm = -6.35.

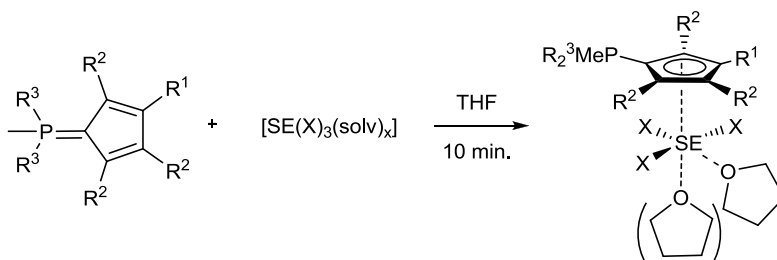
7Li -NMR (Pentan, 155.4 MHz): δ/ppm = -5.98.

7Li -NMR (THF, 155.4 MHz): δ/ppm = 0.92.

MS (EI): m/z (%) = 320 (100) $[\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{Me}]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2953 (w), 2858 (w), 1435 (m), 1200 (m), 1175 (w), 1089 (m), 1054 (m), 1026 (m), 713 (s), 691 (s), 531 (s).

7 Cp-P-Halbsandwichkomplexe der Seltenerdmetalle

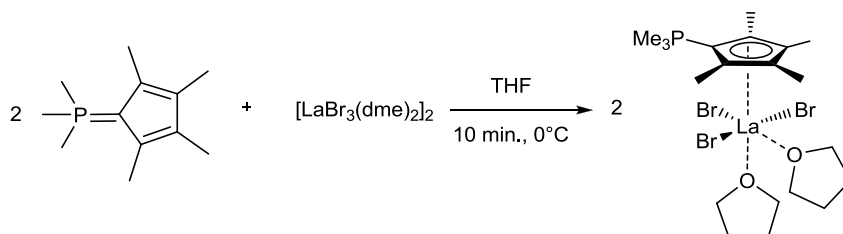


Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In x mL THF werden x mg $[\text{SE}(\text{Hal})_3(\text{solv})_x]$ (1.00 eq) und x mg $\text{C}_5\text{R}^2_3\text{R}^1\text{PR}^3_2\text{Me}$ (1.00 eq) suspendiert und 10 min. bei 0°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Teilweise wird die Reaktion auch direkt im NMR-Maßstab in d^8 -thf durchgeführt, und die Probe wird 10 min. nach der Zugabe beider Komponenten NMR-spektroskopisch untersucht.

7.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3)\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$



Mengenangabe: 425 mg $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ (0.38 mmol, 0.50 eq), 150 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.76 mmol, 1.00 eq), 15 mL THF, 0°C.

Einkristalle konnten aus einer THF-Lösung bei -30°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (d^8 -thf, 400.0 MHz): δ/ppm = 2.39 (s, 6H, C_5Me_4), 2.21 (d, $^2J_{\text{HP}} = 3.9$ Hz, 9H, PMe_3), 2.07 (s, 6H, C_5Me_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d^8 -thf, 100.6 MHz): δ/ppm = 127.7 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, C_5Me_4), 126.6 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_5Me_4), 90.2 (m, C_5Me_4 , 1-Cp), 15.5 (s, C_5Me_4), 14.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.1$ Hz, PMe_3) 12.4 (s, C_5Me_4).

$^{31}\text{P-NMR}$ (d^8 -thf, 161.9 MHz): δ/ppm = 10.8.

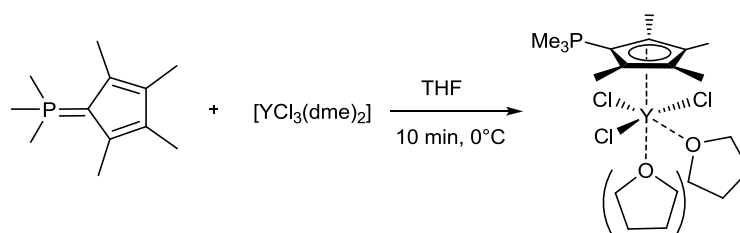
Es sind zudem Signale des Phosphoniumsalzes zu beobachten.

MS (EI): m/z (%) = 196 $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3]^+$.

MS (ESI): m/z (%) = 197 $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_3]^+$.

MS (FD): m/z (%) = 196 $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3]^+$.

7.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3)\text{YCl}_3(\text{thf})_x]$

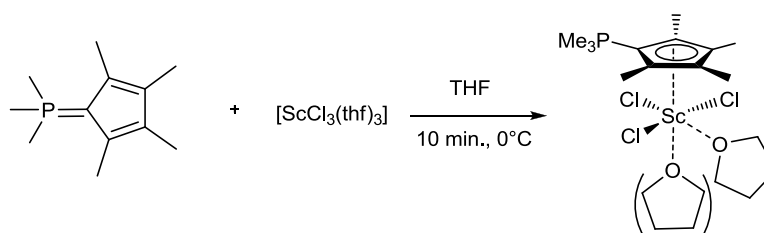


Mengenangabe: 203 mg $[\text{YCl}_3(\text{dme})_2]$ (0.54 mmol, 1.04 eq), 103 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.52 mmol, 1.00 eq), 10 mL THF.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz): δ/ppm = 2.26 (s, 6H, C_5Me_4), 2.12 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 14.1 Hz, 9H, PMe_3), 1.94 (s, 6H, C_5Me_4).

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 121.5 MHz): δ/ppm = 11.0 (64%). Es sind zudem Signale des freien Liganden (4%) und des Phosphoniumsalzes (32%) zu beobachten.

7.3 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3)\text{ScCl}_3(\text{thf})_x]$

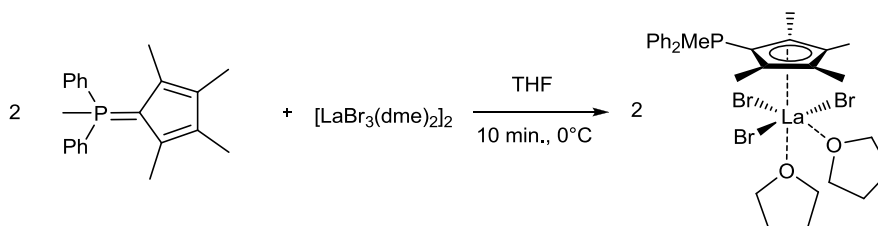


Mengenangabe: 200 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.55 mmol, 1.03 eq), 104 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.53 mmol, 1.00 eq), 8 mL THF.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz): δ/ppm = 2.34 (s, 6H, C_5Me_4), 2.20 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 14.3 Hz, 9H, PMe_3), 2.07 (s, 6H, C_5Me_4).

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 121.5 MHz): δ/ppm = 10.8. Es sind zudem Signale des freien Liganden (12%) und des Phosphoniumsalzes (43%) zu beobachten.

7.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me})\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$



Mengenangabe: 425 mg $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ (0.38 mmol, 0.50 eq), 243 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.76 mmol, 1.00 eq), 8 mL THF.

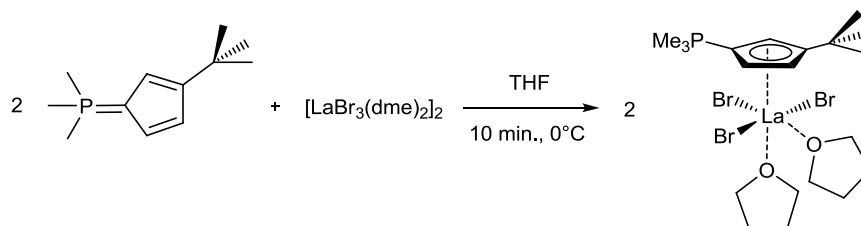
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz): δ/ppm = 8.31-7.50 (m, 10H, Ph), 3.19 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 14.1 Hz, 3H, PMe_3), 2.08 (s, 6H, C_5Me_4), 1.82 (s, 6H, C_5Me_4).

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{d}^8\text{-thf}$, 121.5 MHz): δ/ppm = 21.9 (24%, Isomer), 12.1 (70%, Produkt), 10.4 (6%, Isomer).

Zudem sind zwei Isomere des Phosphoniumsalzes in der Reaktionssuspension vorhanden.

MS (EI): m/z (%) = 320 [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$] $^+$.

7.5 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_3)\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$



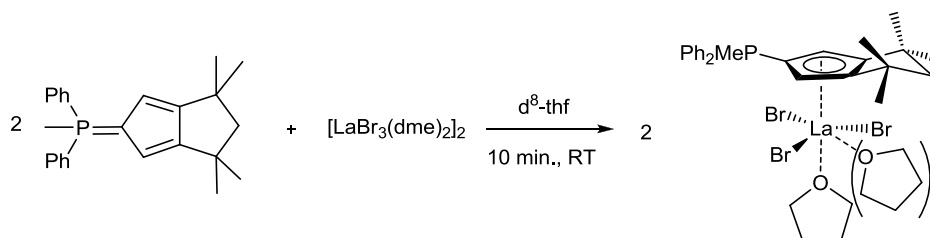
Mengenangabe: 252 mg [$\text{LaBr}_3(\text{dme})_2$] $_2$ (0.23 mmol, 0.50 eq), 88.2 mg $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_3$ (0.45 mmol, 1.00 eq), 8 mL THF.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): δ/ppm = 6.68-6.64 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.42 (s, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.22 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 14.4 Hz, 9H, PMe_3), 1.39 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): δ/ppm = 11.0.

MS (EI): m/z (%) = 196 [$\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_3$] $^+$.

7.6 Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{Me})\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$



Mengenangabe: 28.4 mg [$\text{LaBr}_3(\text{dme})_2$] $_2$ (26.0 μmol , 0.50 eq), 18.7 mg $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{Me}$ (51.9 μmol , 1.00 eq), 0.6 mL $\text{d}^8\text{-thf}$.

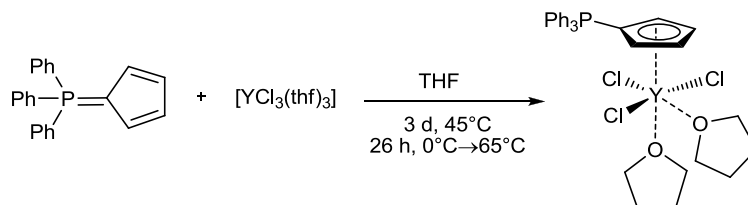
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): δ/ppm = 8.03-7.72 (m, 10H, Ph), 7.49 (m, 2H, CH_{Cp}), 3.62 (m, thf), 3.14 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.4 Hz, PMe), 2.12 ($\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 1.78 (m, thf), 1.25 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_4$), 1.22 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_4$). Zudem sind schwache Signale des Phosphoniumsalzes zu beobachten.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): δ/ppm = 134.9 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.8 Hz, PPh_p), 133.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13.2 Hz, PPh_m), 130.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16.0 Hz, PPh_o), 129.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16.0 Hz, C_5H_2 , 2,5-Cp), 122.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 112.2 Hz, PPh_{ipso}), 67.3 (thf), 62.1 ($\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 42.9 (C_5H_2 , 3,4-Cp), 38.8 ($\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 30.2 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_4$), 30.1 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_4$), 25.2 (thf), 11.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 75.6 Hz, PMe). Das Signal für C_5H_2 , 1-Cp lässt sich nicht beobachten. Zudem sind schwache Signale des Phosphoniumsalzes zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $\text{d}^8\text{-thf}$): δ/ppm = 41.3 (25.1%), 27.4 (10.9%, Phosphoniumsalz), 13.3 (64%, Produkt).

7.7 Versuch zur Darstellung von weiteren Cyclopentadienyliden-phosphoran-Halbsandwichkomplexen

7.7.1 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{YCl}_3(\text{thf})_2]$



In 10 mL THF wurden 275 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.67 mmol, 1.22 eq) und 179 mg $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (0.55 mmol, 1.00 eq) suspendiert und 30 min. bei RT gerührt.

^{31}P -NMR (THF, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 15.4$ (8%), 12.3 (92%, Ligand).

3 d bei 45°C:

^{31}P -NMR (THF, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 15.4$ (8%), 12.3 (92%, Ligand).

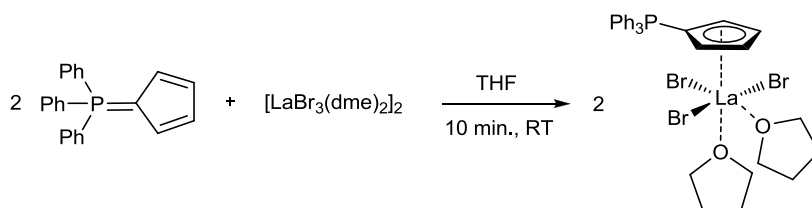
Nach weiteren 2 h bei 65°C:

^{31}P -NMR (THF, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 22.7$ (5%), 15.4 (30%, Produkt), 15.0 (5%), 12.3 (60%, Ligand).

Nach weiteren 24 h bei 65°C:

^{31}P -NMR (THF, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 15.9$ (22%), 15.4 (10%), 14.9 (40%, Produkt), 12.9 (6%, Ligand), 11.9 (22%).

7.7.2 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{LaBr}_3(\text{thf})_2]$



In 8 mL THF wurden 212 mg $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2$ (0.19 mmol, 0.60 eq) und 103 mg $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (0.32 mmol, 1.00 eq) suspendiert und 10 min. bei RT gerührt.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt ein breites Signal im Bereich von 12-14 ppm.

^1H -NMR ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.75$ (m, 6H, $\text{Ph}_{o/m}$), 7.66 (m, 3H, Ph_p), 7.55 (m, 6H, $\text{Ph}_{o/m}$), 6.36 (bs, 4H, C_5H_4), 3.60 (s, 8H, thf), 1.75 (s, 8H, thf).

In diesem Fall konnten die Signale der koordinierten THF-Moleküle zugeordnet werden, da dieser Satz zu dem Lösungsmittel THF deutlich verschoben ist.

^{31}P -NMR ($\text{d}^8\text{-thf}$, 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 15.1$ (sehr breites Signal).

VT-NMR-Messungen:

^{31}P -NMR ($\text{d}^8\text{-thf}$, 161.9 MHz, 194 K): $\delta/\text{ppm} = 17.3$ (7%), 13.7 (93%, Ligand).

^1H -NMR ($\text{d}^8\text{-thf}$, 300.1 MHz, 233 K): $\delta/\text{ppm} = 7.75$ (m, 6H, $\text{Ph}_{o/m}$), 7.66 (m, 3H, Ph_p), 7.55 (m, 6H, $\text{Ph}_{o/m}$), 6.10 (m, 2H, C_5H_4), 5.97 (m, 2H, C_5H_4), 3.60 (s, 8H, thf), 1.75 (s, 8H, thf).

^{31}P -NMR (d^8 -thf, 161.9 MHz, 233 K): $\delta/\text{ppm} = 17.3$ (20%), 13.7 (80%, Ligand).

^{31}P -NMR (d^8 -thf, 161.9 MHz, 313 K): $\delta/\text{ppm} = 15.1$ (sehr breites Signal).

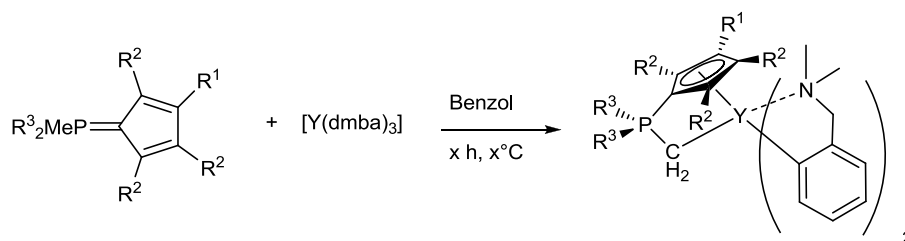
^{31}P -NMR (d^8 -thf, 121.5 MHz, 328 K): $\delta/\text{ppm} = 15.0$ (sehr breites Signal).

^1H -NMR (d^8 -thf, 300.1 MHz, 333 K): $\delta/\text{ppm} = 7.72$ (m, 6H, $\text{Ph}_{o/m}$), 7.61 (m, 3H, Ph_p), 7.50 (m, 6H, $\text{Ph}_{o/m}$), 6.34 (m, 2H, C_5H_4), 6.31 (m, 2H, C_5H_4), 3.60 (s, 8H, thf), 1.75 (s, 8H, thf).

^{31}P -NMR (d^8 -thf, 121.5 MHz, 333 K): $\delta/\text{ppm} = 15.3$ (breites Signal).

8 Darstellung von CpPC-Constrained-Geometry-Komplexen der Seltenerdmetalle

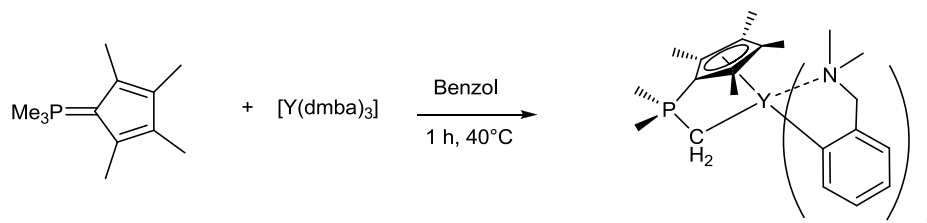
8.1 Darstellung von CpPC-Benzylamin-Komplexen



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

X mg $[\text{Y}(\text{dmmba})_3]$ (ca. 1.20 eq) und x mg (1.00 eq) $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ werden in x mL Benzol gelöst. Die Lösung wird x h bei $x^\circ\text{C}$ gerührt. Benzol und $\text{H}(\text{dmmba})$ werden von der braunen Suspension bei 40°C im Feinvakuum entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wird in wenigen mL Hexan oder Pentan aufgenommen. Die Suspension wird bei -30°C über Nacht gelagert, es setzt sich ein farbloser Feststoff ab. Die Suspension wird zentrifugiert, daraufhin wird die überstehende Lösung abdekantiert und der meist beige Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

8.1.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{dmmba})_2]$



Mengenangabe: 248 mg $[\text{Y}(\text{dmmba})_3]$ (0.51 mmol, 1.32 eq), 75.0 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.38 mmol, 1.00 eq), 7 mL Benzol.

Temperatur: 40°C ; Zeit: 1 h; Ausbeute: 155 mg (0.27 mmol, 71%, inkl. $[\text{Y}(\text{dmmba})_3]$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{PY}$, 552.2 g/mol): berechnet: C: 65.48, H: 8.51, N: 4.93; gefunden: C: 54.64, H: 8.20, N: 4.27.

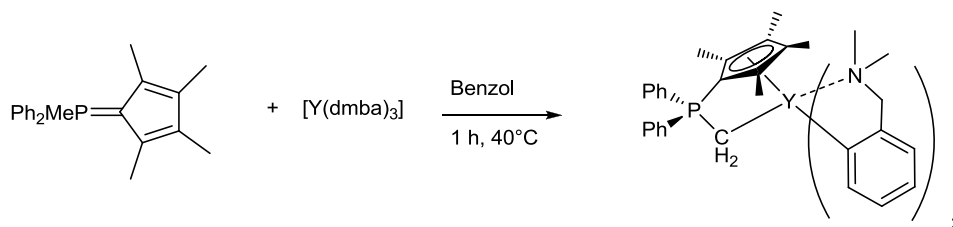
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 7.97 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 2H, Ph_m), 7.35-6.95 (m, 6H, Ph), 3.26 (s, 4H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 2.16 (s, C_5Me_4 , unterlagert von breitem Hügel in der Grundlinie, spricht für Dynamik des Cp-Ringes), 2.13 (s, C_5Me_4 , unterlagert von breitem Hügel in der Grundlinie), 2.09 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (bs, 6H, PMe_2), 0.01 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 10.1 Hz, 2H, PCH_2Y).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 188.7 (durch HMBC ermittelt, PhY), 148.2 (Ph_{ipso}), 139.8 (Ph_m), 129.2 (Ph_m), 125.0 (Ph_o), 124.4 (Ph_p), 122.5 (C_5Me_4), 117.5 (C_5Me_4), 91.1 (bs, durch HMBC ermittelt, C_5Me_4 , 1-Cp), 64.6 ($\text{CH}_{2\text{bn}}$), 45.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 18.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.6 Hz, PMe_2), 13.6 (bs, C_5Me_4), 13.4 (bs, C_5Me_4), 13.1 (bs, PCH_2Y) + Signale für $\text{Y}(\text{dmdba})_3$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 5.2 (d, $^2J_{\text{PY}}$ = 7.6 Hz).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2960 (s), 2913 (m), 1595 (s), 1483 (m), 1296 (s), 1147 (s), 945 (m), 860 (m), 792 (w), 756 (m), 587 (w).

8.1.2 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{dmdba})_2]$



Mengenangabe: 201 mg $[\text{Y}(\text{dmdba})_3]$ (0.41 mmol, 1.01 eq), 130 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.41 mmol, 1.00 eq), 10 mL Benzol.

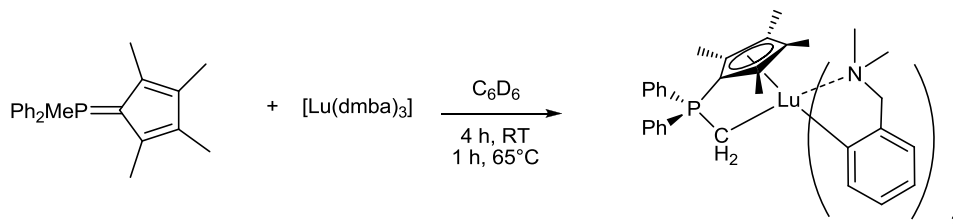
Temperatur: 40°C; Zeit: 1h; Ausbeute: 228 mg (0.34 mmol, 83%, inkl. Nebenprodukte).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, Ph_m), 7.36-7.10 (m, 4H, Ph+10H, PPh), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2H, Ph_o), 3.46 (s, 4H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 2.60-2.00 (m (sehr breit, lässt sich nicht integrieren), C_5Me_4), 2.17 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (m, 2H, PCH_2Y).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 186.9 (d, $^1J_{\text{CY}}$ = 43.5 Hz, PhY), 148.8 (Ph_{ipso}), 138.7 (Ph_m), 129.2 (PPh), 128.5 (PPh), 127.2 (PPh), 125.8 ($\text{Ph}_{p,m}$), 125.3 ($\text{Ph}_{p,m}$), 124.8 (Ph_o), 122.5 (C_5Me_4), 117.2 (C_5Me_4), 86.6 (bs, durch HMBC ermittelt, C_5Me_4 , 1-Cp), 69.8 ($\text{CH}_{2\text{bn}}$), 46.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 14.7 (bs, PCH_2Y), 13.3 (bs, C_5Me_4), 12.6 (m (sehr breit), C_5Me_4) + Signale für H(dmdba), +schwache Signale für Nebenprodukte. Das Signal für das $\text{PPh}_{\text{ipso}}\text{-C}$ -Atom lässt sich nicht identifizieren. Die anderen Signale für PPh lassen sich nicht genau zuordnen, da sie teilweise mit Signalen von Benzol und H(dmdba) überlagern.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.5 MHz): δ/ppm = 16.2 (d, $^2J_{\text{PY}}$ = 6.3 Hz, 57%), 6.3 (dd, fällt zu einem Triplet zusammen, J = 10.6 Hz, 15%), 1.5 (dd, J = 8.3 Hz, J = 18.9 Hz, 14%), 0.5 (dd, J_{PY} = 10.0 Hz, J_{P} = 23.2 Hz, 14%).

8.1.3 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Lu}(\text{dmba})_2]$ im NMR-Maßstab



Mengenangabe: 22.3 mg $[\text{Lu}(\text{dmba})_3]$ (39.0 μmol , 1.00 eq), 12.4 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (39.0 μmol , 1.00 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

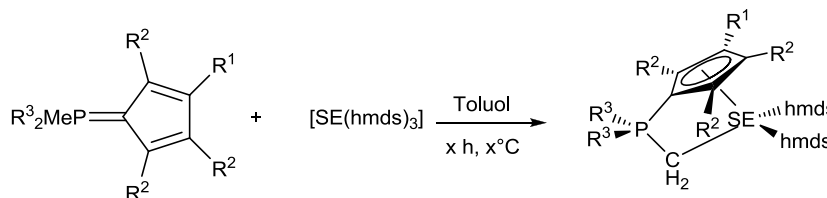
Temperatur: 65°C; Zeit: 1.5 h (+4 h, RT).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.5 MHz): δ/ppm = 17.6 (15%), 15.7 (60%), -2.2 (9%), -10.5 (16%).

^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.8 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 2H, Ph_m), 7.43-7.01 (m, 6H, $\text{Ph}+10\text{H}$, PPh), 3.36 (s, 4H, $\text{CH}_{2\text{bn}}$), 2.22 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 (bs, C_5Me_4 , überlagert von Nebenprodukten), 1.74 (bs, 6H, C_5Me_4), 0.50 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.3$ Hz, 2H, PCH_2Y) + Signale für Nebenprodukte.

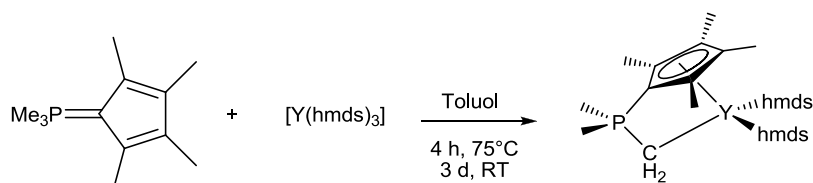
8.2 Darstellung von CpPC-Amido-Komplexen

Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{R}^1\text{R}^2\text{PR}^3_2\text{CH}_2)\text{SE}(\text{hmds})_2]$



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In x mL Toluol werden zunächst x mg Ligand (1.0 eq) und x mg $[\text{SE}(\text{hmds})_3]$ (1.0 eq) gelöst. Die Reaktionslösung wird je nach Zentralatom unterschiedlich lang bei 50-80°C gerührt. Eine Reaktionskontrolle erfolgt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Nach der individuell langen Reaktionszeit werden das Lösungsmittel und H(hmds) im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 3-5 mL Hexan suspendiert und gegebenenfalls im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Suspension über Nacht bei -30°C gelagert.

8.2.1 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{hmds})_2]$ 

Mengenangabe: 70 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.36 mmol, 1.00 eq), 205 mg $[\text{Y}(\text{hmds})_3]$ (0.36 mmol, 1.00 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 4 h; Temperatur: 75°C (+3 d, RT). Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei -30°C gewonnen werden.

Ausbeute: 163 mg (0.27 mmol, 75%); **Produkt:** farbloser Feststoff.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{PSi}_4\text{Y}$, 604.9 g/mol): berechnet: C: 47.65, H: 9.33, N: 4.63; gefunden: C: 45.20, H: 8.91, N: 3.77.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 2.04 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.00 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.13 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.7 Hz, 6H, PMe_2), 0.42 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.02 (dd, $^2J_{\text{HP}}$ = 9.8 Hz, $^2J_{\text{HY}}$ = 2.1 Hz, 2H, PCH_2Y).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 62.8 MHz): δ/ppm = 125.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.2 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 119.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.1 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 91.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 100.1 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 17.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.3 Hz, PMe_2), 14.9 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 12.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.4 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 6.62 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). Das Signal für PCH_2Y ist von anderen Signalen überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 3.2 (d, $^2J_{\text{PY}}$ = 2.1 Hz).

EI-MS: m/z (%) = 355 (35), 281 (100), 254 (48), 239 (39), 207 (45), 123 (100), 105 (56), 91 (34), 77 (27).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2946 (m), 2896 (m), 1313 (m), 1291 (m), 1240 (s), 1125 (w), 951 (s), 930 (s), 813 (s), 770 (s), 752 (s), 662 (m), 607 (m), 450 (m).

8.2.2 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ 

Mengenangabe: 70 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.36 mmol, 1.00 eq), 229 mg $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ (0.37 mmol, 1.03 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 2 h; Temperatur: 75°C (oder 5 h, 50°C).

Ausbeute: 227 mg (0.35 mmol, 96%); **Produkt:** farbloser Feststoff.

Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei -30°C erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{PSi}_4\text{La}$, 654.9 g/mol): berechnet: C: 42.29, H: 8.07, N: 4.48; gefunden: C: 38.61, H: 7.73, N: 3.58.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.08 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.04 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.13 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.8 Hz, 6H, PMe_2), 0.40 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -0.26 (d, 2H, $^2J_{\text{HP}}$ = 7.7 Hz, PCH_2La).

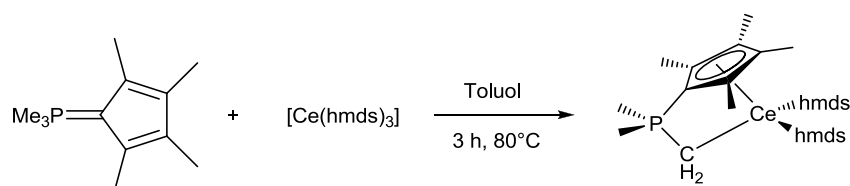
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 124.3 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 120.5 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 89.2 (m, aus HMQC ermittelt, C_5Me_4 , 1-Cp), 13.2 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 10.7 (s, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 17.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.0 Hz, PMe_2), 4.2 (N(SiMe_3)₂), 1.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 69.9 Hz, PCH_2La).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 5.0.

^{31}P -NMR (Et_2O , 121.5 MHz): δ/ppm = 6.8.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2995 (m), 2889 (w), 1249 (m), 1235 (m), 1099 (w), 1045 (w), 1007 (s), 893 (m), 819 (s), 750 (w), 743 (m), 688 (w), 658 (s), 597 (m), 438 (s).

8.2.3 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 86 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.44 mmol, 1.00 eq), 273 mg $[\text{Ce}(\text{hmds})_3]$ (0.44 mmol, 1.00 eq), 8 mL Toluol. Zeit: 3 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 138 mg (0.21 mmol, 48%); Produkt: hellbrauner Feststoff. Die Verbindung ist stark oxidationsempfindlich.

Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei -30°C erhalten werden.

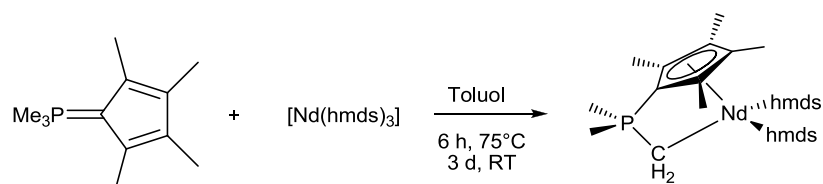
Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{PSi}_4\text{Ce}$, 656.2 g/mol): berechnet: C: 43.93, H: 8.60, N: 4.27; gefunden: C: 28.50, H: 5.26, N: 0.89.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 4.36 (s, 6H, C_5Me_4), 3.70 (s, 6H, C_5Me_4), 2.38 (bs, 6H, PMe_2), 0.13 (s, 36H, N(SiMe_3)₂), -2.71 (bs, PCH_2Ce).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = -32.3.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2950 (m), 2901 (w), 1240 (m), 998 (m), 968 (s), 948 (m), 861 (m), 825 (s), 802 (s), 738 (s), 661 (m), 591 (m), 451 (w).

8.2.4 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 96 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.49 mmol, 1.00 eq), 320 mg $[\text{Nd}(\text{hmds})_3]$ (0.51 mmol, 1.04 eq), 5 mL Toluol. Zeit: 6 h; Temperatur: 75°C (+3 d, RT).

Ausbeute: 211 mg (0.32 mmol, 65%); Produkt: blauer Feststoff.

Dunkelblaue Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei -20°C nach 2 d erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{PSi}_4\text{Nd}$; 657.2 g/mol): berechnet: C: 43.66, H: 8.55, N: 4.24; gefunden: C: 39.21, H: 8.08, N: 3.48.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 12.88 (s, 6H, C_5Me_4), 5.16 (s, 6H, C_5Me_4), -0.75 (bs, 6H, PMe_2), -5.10 (bs, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -7.58 (bs, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -69.80 oder -16.38 (bs, 2H, PCH_2Nd , lässt sich nicht über 2D-Spektroskopie zuordnen).

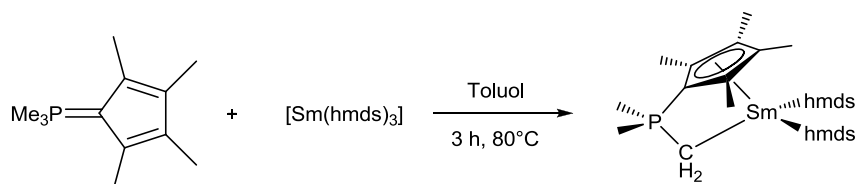
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 210.2 (s, C_5Me_4), 180.2 (s, C_5Me_4), 168.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 95.6 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 68.3 (bs, C_5Me_4), 34.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 47.3 Hz, PMe_2), 24.9 (C_5Me_4), 6.4 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -13.3 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

Das Signal für PCH_2Nd konnte im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht identifiziert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = -200.7 (bs).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2947 (m), 2895 (w), 1239 (m), 963 (s), 946 (s), 815 (s), 766 (s), 747 (s), 660 (s), 599 (s), 439 (m).

8.2.5 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 49 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.25 mmol, 1.00 eq), 158 mg $[\text{Sm}(\text{hmds})_3]$ (0.25 mmol, 1.00 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 3 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 98 mg (0.15 mmol, 59%); Produkt: beiger Feststoff.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{PSi}_4\text{Sm}$, 667.3 g/mol): berechnet: C: 43.26, H: 8.47, N: 4.20; gefunden: C: 41.73, H: 8.76, N: 3.92.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 3.21 (s, 6H, C_5Me_4), 2.29 (s, 6H, C_5Me_4), -0.05 (bs, 6H, PMe_2), -1.57 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -3.86 (bs, 2H, PCH_2Sm).

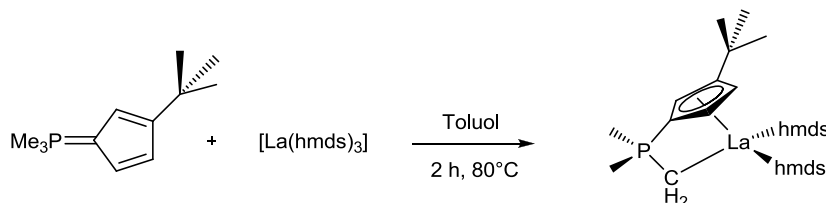
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): Signale lassen sich nicht identifizieren.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, 121.5 MHz): δ/ppm = 37.9 (bs).

EI-MS: m/z (%) = 652 $[\text{M-Me}]^+$, 196 $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3]^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3067 (m), 2950 (w), 1240 (m), 998 (m), 968 (s), 948 (m), 860 (m), 825 (s), 802 (s), 738 (s), 661 (s), 591 (s), 450 (m), 405 (m).

8.2.6 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 98.0 mg $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq), 415 mg $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ (0.67 mmol, 1.34 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 2 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 194 mg (0.30 mmol, 60%); Produkt: beiger Feststoff.

Farblose Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei -30°C erhalten werden.

Elementaranalyse ($C_{24}H_{56}PLaN_2Si_4$, 652.0 g/mol): berechnet: C: 44.01, H: 8.62, N: 4.28; gefunden: C: 32.17, H: 6.48, N: 1.41.

1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 6.65 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 6.28 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 5.91 (m, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 1.43 (s, 9H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 1.08 (d, $^2J_{HP}$ = 13.2 Hz, 3H, PMe), 1.03 (d, $^2J_{HP}$ = 12.8 Hz, 3H, PMe), 0.45 (bs, 18H, $(N(SiMe_3)_2)$), 0.33 (s, 18H, $N(SiMe_3)_2$), -0.59 (d, $^2J_{HP}$ = 8.3 Hz, 1H, PCH_2La), -0.56 (d, $^2J_{HP}$ = 8.2 Hz, 1H, PCH_2La).

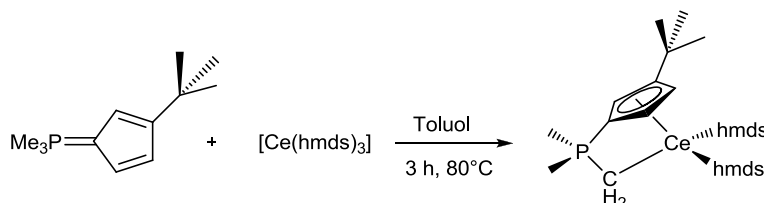
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 147.1 (d, $^3J_{CP}$ = 11.3 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 3-Cp), 113.8 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 13.6 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 112.2 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 12.8 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 109.7 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 12.8 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 94.3 (d, $^1J_{CP}$ = 104.7 Hz, $C_5H_3C(CH_3)_3$, 1-Cp), 33.6 (s, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 32.4 ($C_5H_3C(CH_3)_3$), 15.3 (d, $^1J_{CP}$ = 47.5 Hz, PMe), 12.8 (d, $^1J_{CP}$ = 53.5 Hz, PMe), 8.0 (d, $^1J_{CP}$ = 38.4 Hz, PCH_2La), 4.4 (bs, $N(SiMe_3)_2$), 2.4 ($N(SiMe_3)_2$).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 7.2.

EI-MS: m/z = 196 (40) [$C_5H_3tBuPMe_3$] $^+$, 181 (100), 61 (30).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3067 (w), 2947 (m), 2899 (w), 1461 (w), 1415 (m), 1357 (w), 1292 (s), 1241 (s), 1202 (s), 1176 (s), 1092 (s), 1056 (m), 1004 (s), 975 (s), 748 (s), 590 (s), 488 (w), 450(w).

8.2.7 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPMe_2CH_2)Ce(hmds)_2]$



Mengenangabe: 98.0 mg $C_5H_3tBuPMe_3$ (0.51 mmol, 1.00 eq), 380 mg $[Ce(hmds)_3]$ (0.61 mmol, 1.19 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 3 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 144 mg (0.22 mmol, 43%); Produkt: brauner Feststoff. Gelbe Einkristalle konnten aus einer Hexanlösung bei -18°C erhalten werden.

Elementaranalyse ($C_{24}H_{56}PCeN_2Si_4$, 653.2 g/mol): berechnet: C: 43.93, H: 8.60, N: 4.27; gefunden: C: 39.43, H: 7.97, N: 2.96.

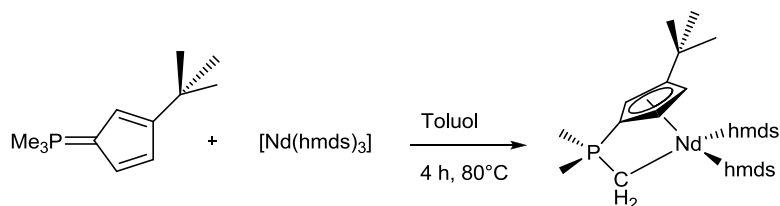
1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 46.27 (s, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 18.05 (s, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 15.06 (s, 3H), 5.27 (s, 9H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), 1.78-0.89 (m, viele Signale), -0.81 (sehr breites Signal, lässt sich nicht integrieren $N(SiMe_3)_2$), -4.43 (s, 3H), -9.85 (bs, 1H, $C_5H_3C(CH_3)_3$), -11.55 (sehr breites Signal lässt sich nicht integrieren $N(SiMe_3)_2$), -25.80 (s, 1H), -35.82 (bs, 2H, PCH_2Ce). Die Zuordnung ist unvollständig, da Signale von Nebenprodukte vorhanden sind und 2D-Spektroskopie bei dieser Verbindung keine geeigneten Ergebnisse liefert.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = -27.8 (bs).

EI-MS: $m/z(\%)$ = 196 [$C_5H_3tBuPMe_3$] $^+$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3066 (w), 2946 (m), 2897 (m), 2859 (w), 1428 (m), 1356 (m), 1292 (m), 1201 (m), 1174 (s), 1092 (s), 1057 (s), 978 (m), 947 (vs), 861 (m), 826 (m), 765 (s), 609 (w), 488 (w), 450 (m).

8.2.8 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 49 mg $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_3$ (0.25 mmol, 1.00 eq), 163 mg $[\text{Nd}(\text{hmds})_3]$ (0.26 mmol, 1.04 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 4 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 118 mg (0.18 mmol, 72%); Produkt: blauer, kristalliner Feststoff.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Pentanlösung bei -10°C gewonnen werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{PSi}_4\text{Nd}$, 657.2 g/mol): berechnet: C: 55.86, H: 10.94, N: 5.43; gefunden: C: 41.38, H: 8.58, N: 3.89.

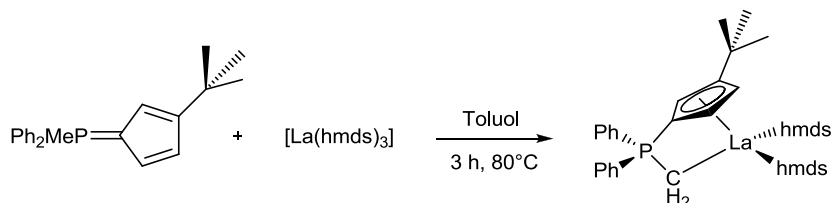
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 34.09 (m, 1H), 19.79 (m, 3H, PMe), 3.85 (m, 3H, PMe), -0.94 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -2.10 (bs, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -5.78 (m, 1H), -7.64 (m, 1H), -11.57 (s, 9H), -53.50 (m, 1H), -78.57 (m, 1H).

Die Signale von $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und PCH_2Nd sind alle zu beobachten, jedoch können sie nicht genau zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = -179.1 (bs).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2946 (m), 2895 (w), 1239 (s), 965 (s), 946 (s), 824 (s), 766 (m), 746 (m), 660 (s), 599 (s), 440 (w).

8.2.9 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 80 mg $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{Me}$ (0.25 mmol, 1.00 eq), 155 mg $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ (0.25 mmol, 1.00 eq), 8 mL Toluol. Zeit: 3 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 115 mg (0.15 mmol, 59%); Produkt: beiger Feststoff.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Pentanlösung bei -22°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.82-7.74 (m, 4H, Ph_m), 7.03-7.00 (m, 6H, $\text{Ph}_{o,p}$), 6.77 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.40 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.04 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.33 (bs, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.30 (bs, 2H, PCH_2La , überlagert von dem Signal für $\text{H}(\text{hmds})$), 0.27 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 132.4 (Ph_p), 132.4 (Ph_p), 131.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.3 Hz, Ph_m), 131.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.1 Hz, Ph_m), 131.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.9 Hz, Ph_o), 131.7 (m, Ph_o), 116.3 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 13.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 114.7 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 13.7 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 113.2 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 91.9 (m, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 32.7 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.5 (bs, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.5 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

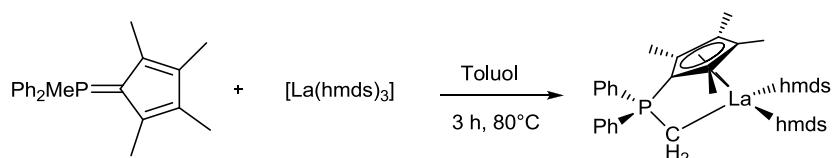
Experimenteller Teil

Die Signale für $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, für Ph_{ipso} , $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (3-Cp) und für PCH_2La sind nicht zu beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 12.6$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2950$ (m), 2900 (m), 1240 (m), 998 (m), 968 (s), 948 (m), 861 (m), 825 (s), 802 (s), 764 (s), 738 (m), 661 (s), 591 (s), 451 (m).

8.2.10 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 56 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.22 mmol, 1.00 eq), 126 mg $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ (0.20 mmol, 1.16 eq), 8 mL Toluol. Zeit: 3 h; Temperatur: 80°C.

Ausbeute: 104.4 mg (0.13 mmol, 67%); Produkt: beiger Feststoff.

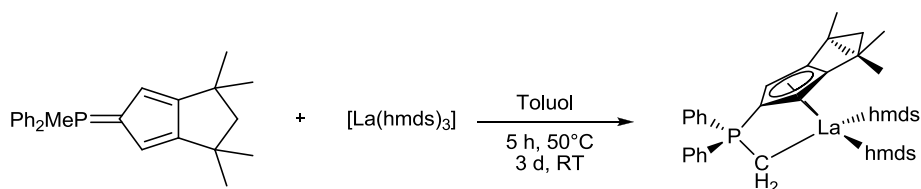
Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{LaN}_2\text{PSi}_4$, 779.1 g/mol): berechnet: C: 52.42, H: 7.76, N: 3.60; gefunden:

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.24\text{--}6.79$ (m, 10H, Ph), 2.33 (s, 6H, C_5Me_4), 1.93 (s, 6H, C_5Me_4), 0.20 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.49 (d, $^2J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, 2H, PCH_2La).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 12.7$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2949$ (m), 2900 (w), 1434 (w), 1291 (w), 998 (m), 970 (m), 763 (m), 712 (s), 661 (s), 604 (s), 591 (m), 465 (m), 452 (m).

8.2.11 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$



Mengenangabe: 121 mg $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.34 mmol, 1.00 eq), 240 mg $[\text{La}(\text{hmds})_3]$ (0.34 mmol, 1.00 eq), 10 mL Toluol. Zeit: 5 h; Temperatur: 50°C (+3 d, RT).

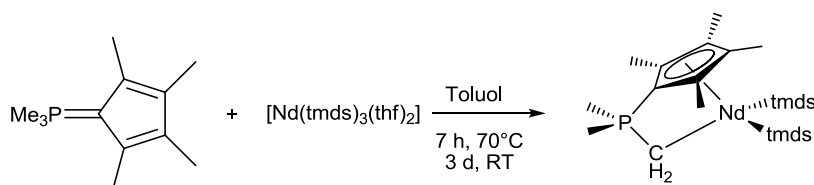
Produkt: hellbrauner Feststoff.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.81\text{--}7.60$ (m, 4H, Ph) 7.07–7.03 (m, 6H, Ph), 5.75 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.7$ Hz, 2H, C_5H_2 , 2,5-Cp), 2.33 (s, 1H, *endo/exo*- $\text{CH}_2\text{-(CMe}_2)_2$), 2.11 (s, 1H, *endo/exo*- $\text{CH}_2\text{-(CMe}_2)_2$), 1.26 (s, 6H, *endo/exo*- Me_2C), 1.25 (s, 6H, *endo/exo*- Me_2C), 0.61 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.43 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). Das Signal von PCH_2La ist überlagert und lässt sich nicht identifizieren.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 14.4$.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2949$ (m), 2900 (w), 1434 (w), 1291 (w), 998 (m), 970 (m), 763 (m), 712 (s), 661 (s), 604 (s), 591 (m), 465 (m), 452 (m).

8.2.12 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{tmds})_2]$



Mengenangabe: 97 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.50 mmol, 1.00 eq), 342 mg $[\text{Nd}(\text{tmds})_3(\text{thf})_2]$ (0.50 mmol, 1.00 eq), 5 mL Toluol. Zeit: 7 h; Temperatur: 70°C (+3 d RT).

Ausbeute: 234 mg (0.39 mmol, 79%); Produkt: blauer Feststoff.

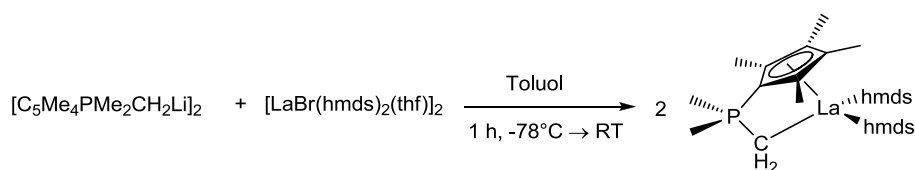
Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{NdPSi}_4$; 601.2 g/mol): berechnet: C: 39.76, H: 8.01, N: 4.64; gefunden: C: 38.43, H: 7.91, N: 3.06.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.80 (bs, 2H, PCH_2Nd), 4.35 (s, 6H, C_5Me_4), 3.69 (s, 6H, C_5Me_4), 2.93 (bs, 6H, PMe_2), 1.12 (s, 24H, $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$), -2.73 (bs, 4H, $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, 500.1 MHz): δ/ppm = -28.4 (bs).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2946 (m), 2895 (m), 1240 (m), 964 (s), 860 (m), 816 (s), 766 (s), 747 (s), 695 (m), 661 (s), 599 (s), 438 (m).

8.2.13 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ via Salzeliminierung



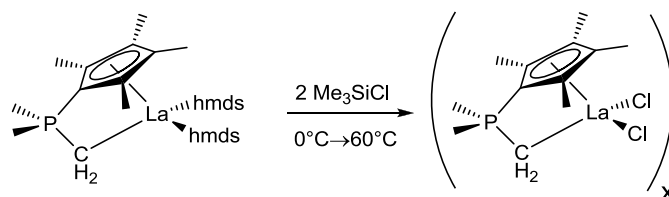
In 10 mL Toluol werden 50.0 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Li}]_2$ (0.13 mmol, 1.00 eq) gelöst und bei -78°C in eine Suspension aus 153 mg $[\text{LaBr}(\text{hmds})_2(\text{thf})_2]$ (0.13 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol dazugetropt. Unter Rühren wurde die Suspension langsam auf RT gebracht und das Lösungsmittel vorsichtig im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von ca. 10% in einem Gemisch aus Edukt, Produkt und eines weiteren Nebenprodukts erhalten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 4.7 (s, 10%), 9.4 (s, Edukt, 90%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.20 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 2.16 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.20 (m, 6H, PMe_2), 0.36 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -0.24 (m, PCH_2La). Zudem sind noch Signale des Edukts und von Nebenprodukten zu erkennen.

8.3 Reaktivitätsstudien mit *CpPC*-Amido-Komplexen

8.3.1 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{LaCl}_2]_x$



In Et₂O:

Es wurden 30.4 mg $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ (46.0 μmol , 1.00 eq) in 8 mL Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Nun wurden 72.0 μL einer Me_3SiCl -Lösung (1.296 mol/L in Et_2O , 93.0 μmol , 2.02 eq) langsam hinzugespritzt. Es wurde eine Stunde bei RT gerührt:

^{31}P -NMR (Et_2O , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 45.3$ (10%), 6.8 (90%, Edukt).

Nach 5 Stunden bei RT fällt ein beiger Niederschlag in der braunen Lösung aus:

^{31}P -NMR (Et_2O , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 85.9$ (3%), 54.3 (11%), 45.6 (14%), 13.9 (26%), 6.9 (46%, Edukt).

Nach acht Stunden bei RT sind die Intensitäten im Spektrum sehr schwach:

^{31}P -NMR (Et_2O , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 50.0$ (47%), 42.6 (53%), 12.9 (breiter Hügel in der Grundlinie).

Die überstehende Lösung wurde abdekandiert und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch in C_6D_6 und der Et_2O -unlösliche Rückstand in Dichlormethan untersucht.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 oder C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

In Toluol:

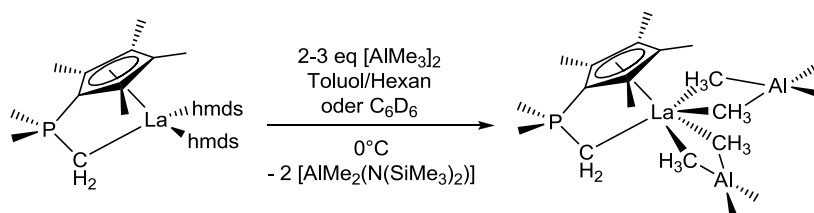
Es wurden 73 mg $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ (0.11 mmol, 1.00 eq) in 8 mL Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Nun wurden 0.43 mL einer Me_3SiCl -Lösung (56.1 g/L in Toluol, 0.22 mmol, 2.00 eq) langsam hinzugespritzt.

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 6.8$ (Edukt).

Nach 2 h bei 60°C:

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7$ Signale mit ähnlichen Intensitäten.

8.3.2 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{AlMe}_4)_2]$



In C_6D_6 :

Es wurden 30.1 mg $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ (46.0 μmol , 1.00 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nun wurden 26.0 μL $[\text{AlMe}_3]_2$ (0.14 mmol, 3.00 eq) hinzugespritzt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.82 (C_5Me_4), 1.72 (C_5Me_4), 0.91 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 11.3 Hz, PMe_2), 0.25 ($\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$), 0.10 ($\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$), -0.34 ($[\text{AlMe}_3]_2$ und $\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 18.2 (75%), 16.2 (25%).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 130.3 MHz): δ/ppm = 156 (sehr breites Signal, Produkt und $\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$)

In Hexan/Toluol:

Es wurden 105 mg $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ (0.16 mmol, 1.00 eq) in 8 mL Hexan aufgenommen. Nun wurden 0.40 mL einer $[\text{AlMe}_3]_2$ -Lösung (2.14 M in Toluol, 0.40 mmol, 2.5 eq) hinzugespritzt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Hexan/Toluol, 121.5 MHz): δ/ppm = 53.7 (19%), 17.3 (31%), 15.1 (50%).

Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt (aus Sicherheitsgründen wurde wegen überschüssigem $[\text{AlMe}_3]_2$ eine Zwischenkühlfalle mit NS29 Ausgang verwendet). Der Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.97 (C_5Me_4), 1.77 (C_5Me_4), 0.91 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 11.3 Hz, PMe_2), 0.24 ($\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$), 0.10 ($\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$), -0.33 ($\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$). Zudem sind Signale von Nebenprodukten zu erkennen.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 52.8 (19%), 16.0 (31%), 13.9 (50%).

Der Rückstand wurde in 10 mL Pentan aufgenommen und die überstehende Lösung wurde abdekandiert. Die Lösung wurde im Feinvakuum bis auf die Hälfte des Volumens eingengt. Es fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde abdekandiert und der Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

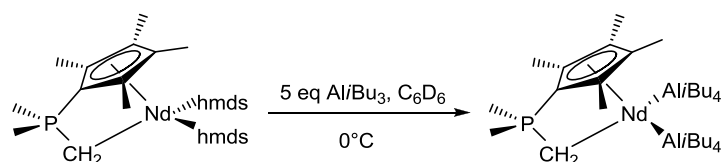
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 2.97 (C_5Me_4), 1.77 (C_5Me_4), 0.91 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 11.3 Hz, PMe_2), 0.24 ($\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$), 0.10 ($\text{La}(\text{AlMe}_4)_2$), -0.33 ($\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$). Zudem sind zahlreiche Signale zwischen 0.5 und -0.37 ppm zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 13.9.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 130.3 MHz): δ/ppm = 156 (sehr breites Signal, Produkt und $\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$). Als schwierig stellte sich vorallem die Trennung des Produktes von dem Nebenprodukt $\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ dar. Bei Kristallisationsversuchen aus Hexan bei -30°C fielen beide Komponenten als kristalline Feststoffe aus, da beide Komponenten ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweisen und bei RT in fester Form vorliegen. Versuche das Nebenprodukt von der Reaktionsmischung durch Sublimation zu trennen, führten zur

Zersetzung des Produktes. Allerdings lässt sich das Nebenprodukt $\text{AlMe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ durch Sublimation bei 110°C bei ca. 1 mbar in nur 1.5 h als kristalliner farbloser Feststoff isolieren.

8.3.3 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ im NMR-Maßstab

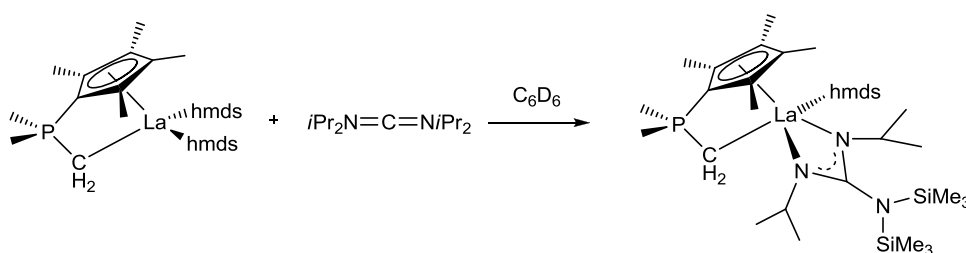


Es wurden 39.8 mg $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ ($45.0\ \mu\text{mol}$, 1.00 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nun wurden 0.16 mL $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (1.43 mol/L in C_6D_6 , $225\ \mu\text{mol}$, 5.00 eq) hinzugespritzt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = nicht interpretierbar.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 56.0 (5%), -33.4 (95%).

8.3.4 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})((\text{NiPr})_2\text{CN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ im NMR-Maßstab



Es wurden 34.0 mg $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ ($52.0\ \mu\text{mol}$, 1.00 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nun wurden $12.5\ \mu\text{L}$ Di-*iso*-propylcarbodiimid ($80.0\ \mu\text{mol}$, 1.59 eq) hinzugespritzt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = Signale der Edukte.

Nach einem Tag bei RT unverändert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 6.9 (Edukt).

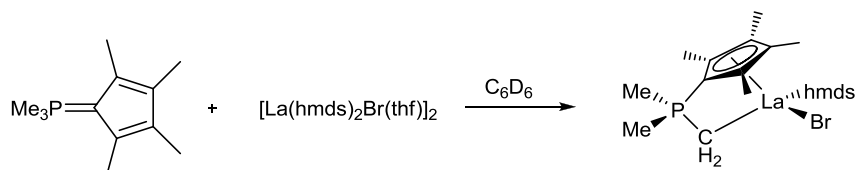
Nach 3 h 60°C :

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 37.7 (20%), 9.1 (40%), 8.8 (40%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

8.4 Darstellung von CpPC-Amido-Halogenido-Komplexen

8.4.1 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})\text{Br}]$



In einem NMR-Röhrchen wurden 5.95 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (30 μmol , 1.00 eq) und 20.6 mg $[\text{La}(\text{hmds})_2\text{Br}(\text{thf})]_2$ (34.0 μmol , 1.13 eq) zusammen eingewogen und in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Die Reaktionslösung wurde per ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach 3 h bei RT:

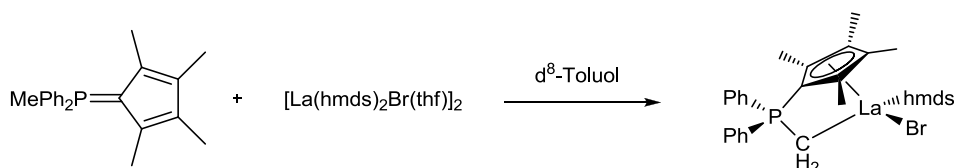
^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.8$ (bs).

Nach weiteren 6 h bei 75°C:

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 9.2$.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 3.58$ (s, thf), 2.08 (s, 6H, C_5Me_4), 2.04 (s, 6H, C_5Me_4), 1.31 (s, thf), 0.79 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, 6H, PMe_2), -0.27 (d, $^2J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, 2H, PCH_2La), 0.40 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

8.4.1 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})\text{Br}]$



In einem NMR-Röhrchen wurden 16.0 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (44.0 μmol , 1.05 eq) und 25.5 mg $[\text{La}(\text{hmds})_2\text{Br}(\text{thf})]_2$ (42.0 μmol , 1.00 eq) zusammen eingewogen und in 0.6 mL $\text{d}^8\text{-Toluol}$ gelöst. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die Umsetzung zum gewünschten Produkt erfolgte bereits bei RT nach 3 h.

^1H -NMR ($\text{d}^8\text{-Toluol}$, 500.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.89\text{--}6.99$ (m, 10H, Ph), 3.58 (s, 4H, thf), 2.09 (s, 6H, C_5Me_4), 1.82 (s, 6H, C_5Me_4), 1.52 (s, 4H, thf), 0.44 (d, $^2J_{\text{HP}} = 6.1$ Hz, 2H, PCH_2La), 0.08 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).

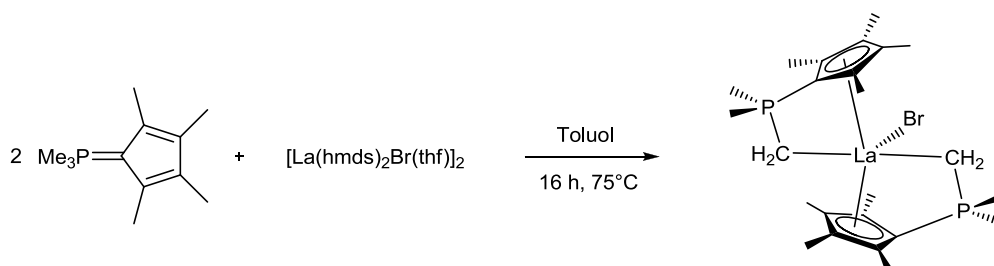
^{13}C -NMR ($\text{d}^8\text{-Toluol}$, 125.8 MHz): $\delta/\text{ppm} = 133.1$ (Ph), 133.0 (Ph), 131.4 (Ph), 14.1 (C_5Me_4), 11.9 (C_5Me_4), 2.66 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.39 (PCH_2La). Die Signale für die quartären Kohlenstoff-Atome des Cp-Ringes sind nicht sichtbar. Die Aufspaltungen der Signale der C-Atome des Phenylringes zu dem Phosphoratom sind aufgrund der Breite der Signale nicht klar definierbar.

^{31}P -NMR ($\text{d}^8\text{-Toluol}$, 202.3 MHz): $\delta/\text{ppm} = 14.4$.

Anschließend wurde die Temperatur stufenweise um 10°C erhöht und jeweils ein ^{31}P -NMR- und ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen um die Stabilität zu überprüfen. Die Verbindung ist bis 100°C stabil.

8.5 Darstellung von CpPC-Halogenido-Komplexen

8.5.1 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{LaBr}]$



93.6 mg $[\text{La}(\text{hmnds})_2\text{Br}(\text{thf})]_2$ (0.15 mmol, 1.00 eq) wurden in 3 mL Toluol vorgelegt und 60 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (0.31 mmol, 2.00 eq) wurden als Lösung in 3 mL Toluol zugespritzt. Der Kolben wurde zweimal mit je 2 mL Toluol nachgespült.

Die Reaktionslösung wurde 3 h bei RT gerührt und per ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht:

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 0.8$ (bs, ein Ligand koordiniert neutral).

Nach weiteren 6 h bei 75°C liegen zwei Spezies nebeneinander vor:

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 9.1$ (ein Ligand koordiniert monoanionisch), -3.1 (bs, ein Ligand koordiniert monoanionisch, der andere koordiniert neutral).

Nach weiteren 10 h bei 75°C konnte eine Verbindung im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden.

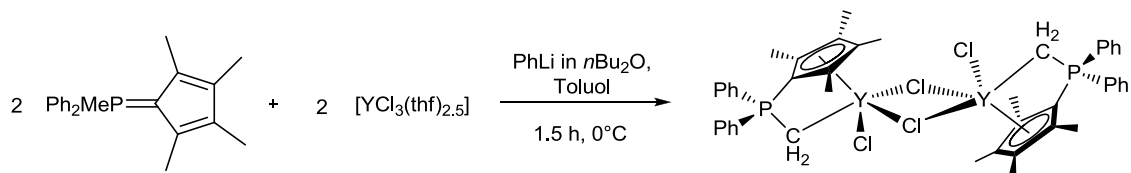
^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 5.9$ (beide Liganden koordinieren monoanionisch).

Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum vollständig entfernt. Einkristalle konnten bei RT aus einer Toluol-Lösung erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 3.47$ (m, thf), 2.46 (s, 6H, C_5Me_4), 2.35 (s, 6H, C_5Me_4), 1.98 (m, 12H, C_5Me_4), 1.48 (m, thf), 0.87 (bd, $^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz, 12H, PMe_2), -0.30 (m, 4H, PCH_2La). Signale sind teilweise sehr breit aufgrund des dynamischen Gleichgewichts zwischen offener und geschlossener Form in Lösung.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 5.4$.

8.5.2 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{YCl}_2]_2$



97 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.30 mmol, 1.00 eq) und 134 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ (0.36 mmol, 1.18 eq) wurden vorgelegt und in 8 mL Toluol suspendiert. Die orange Lösung mit hellem Feststoff wurde auf 0°C gekühlt, tropfenweise mit 0.6 mL der PhLi-Lösung (0.5 M in $n\text{Bu}_2\text{O}$ /Benzol, 0.30 mmol, 1.00 eq) versetzt und 1 h bei 0°C gerührt. Dabei entfärbte sich die Lösung.

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta = 24.4$ (m, 4%, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Li}$), 16.2 (d, $^2J_{\text{PY}} = 5.7$ Hz, 10%), 14.7 (d, $^2J_{\text{PY}} = 7.6$ Hz, 82%, Produkt), 14.1 (d, $^2J_{\text{PY}} = 6.9$ Hz, 4%).

Nach vollständiger Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch über CELITE® filtriert, es wurde zweimal mit je 3-4 mL Toluol gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde im Feinvakuum eingengt, und der Rückstand wurde in Pentan suspendiert. Das Gemisch wurde zentrifugiert, die überstehende Lösung wurde verworfen und der beige Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 129 mg (0.24 mmol, 79%). (Es sind 13 mol% THF und 32 mol% Pentan enthalten.)

Eine Reaktionsführung in THP als Lösungsmittel und die Verwendung von $[\text{YCl}_3(\text{thp})_2]$ liefert das gleiche Ergebnis.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{PY}$, 479.2 g/mol): berechnet: C: 55.14, H: 5.05, N: 0, Cl: 14.80; gefunden: C: 53.48, H: 5.72, N: 0, Cl: 14.35.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 7.65-7.60 (m, 4H, Ph), 6.91-6.90 (m, 6H, Ph), 3.86 2.36 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.94 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp).

Das Signal für PCH_2Y lässt sich nicht beobachten.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ/ppm = 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.6 Hz, Ph_m), 131.7 (bs, Ph_p), 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.2 Hz, Ph_o), 128.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 24.3 Hz, Ph_{ipso}), 14.8 (bs, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.9 (bs, C_5Me_4 , 3,4-Cp).

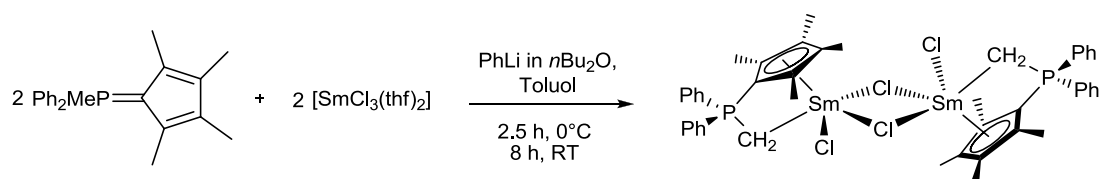
Die Signale für C_5Me_4 , 1-Cp und PCH_2Y konnten nicht zugeordnet werden. Zudem sind geringe Mengen an Pentan und THF zu detektieren.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 12.8 ($^2J_{\text{PY}}$ = 8.5 Hz).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3053 (w), 2955 (w), 2906 (w), 2859 (w), 1437 (m), 1299 (m), 1261 (w), 1105 (bm), 1025 (m), 897 (w), 854 (w), 805 (w), 743 (s), 712 (m), 690 (s), 657 (m), 571 (m), 531 (s), 485 (bs).

EI-MS: m/z (%) = 319 [$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{P}$] $^+$, 200 [$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{P}^+\text{H}$] $^+$, 120 [C_9H_{12}] $^+$.

8.5.3 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{SmCl}_2]$



Die Reaktion wurde analog zu (8.5.2) durchgeführt.

Mengenangabe: 95.2 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.30 mmol, 1.00 eq), 142 mg $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_2]$ (0.35 mmol, 1.17 eq), 0.6 mL PhLi-Lösung (0.5 M in $n\text{Bu}_2\text{O}$ /Benzol, 0.30 mmol, 1.01 eq).

Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 2.5 h bei 0°C und dann nochmals 8 h bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung wurden 106 mg eines orangeroten, pulverigen Feststoffs erhalten, der auch nach zweitägigem Trocknen noch Lösungsmittelreste enthielt.

Reaktionskontrolle nach 2.5 h bei RT:

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, 121.5 MHz): δ/ppm = 56.0 (bs, 60%, Addukt), 37.4-35.9 (bs, 40%, Produkt).

Nach weiteren 8.5 h bei RT:

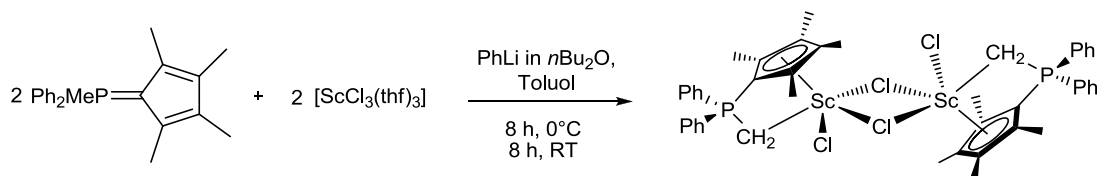
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): δ/ppm = 7.50 (m, 10H, Ph), 7.00 (m, 14H, Ph), 4.09 (m, 2H, THF oder PCH_2Sm), 2.54 (bs, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 2.14 (bs, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp). Das Signal

für PCH_2Sm konnte aufgrund von überlagerten Lösungsmittelsignalen für THF, Pentan und $n\text{Bu}_2\text{O}$ nicht eindeutig zugeordnet werden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 35.3$ (bs).

Die Substanz konnte NMR-spektroskopisch nicht vollständig identifiziert werden, daher sind nur die Verschiebungen der ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren mit Zuordnung angegeben.

8.5.4 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{ScCl}_2]$



Die Durchführung erfolgte analog der vorherigen Beschreibung. Reaktionszeit: 8 h bei 0°C .

Mengenangabe: 97.1 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.30 mmol, 1.00 eq), 137 mg $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (0.37 mmol, 1.23 eq), 0.6 mL PhLi-Lösung (0.5 M in $n\text{Bu}_2\text{O}$ /Benzol, 0.30 mmol, 1.00 eq).

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 23.0$ (s, 27%, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Li}$), 11.7 (s, 23%, Spezies 1), 11.4 (s, 50%, Spezies 2).

Es wurde nochmals 8 h bei RT gerührt.

^{31}P -NMR (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 23.0$ (s, 27%, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Li}$), 11.7 (s, 23%, Spezies 1), 11.4 (s, 50%, Spezies 2).

Die Aufarbeitung der braunroten Reaktionslösung wurde wie in der vorherigen Reaktion durchgeführt, wobei nach Einengen des Filtrats ein öliger Rückstand zurückblieb. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Feinvakuum wurde ein gelblicher, pulveriger Feststoff erhalten, der nur mäßig löslich in Benzol war.

Spezies 1:

^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.45$ (m, 1H, Ph), 7.3-6.8 (m, Ph und Toluol), 2.21 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 2.11 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp und Toluol).

Spezies 2:

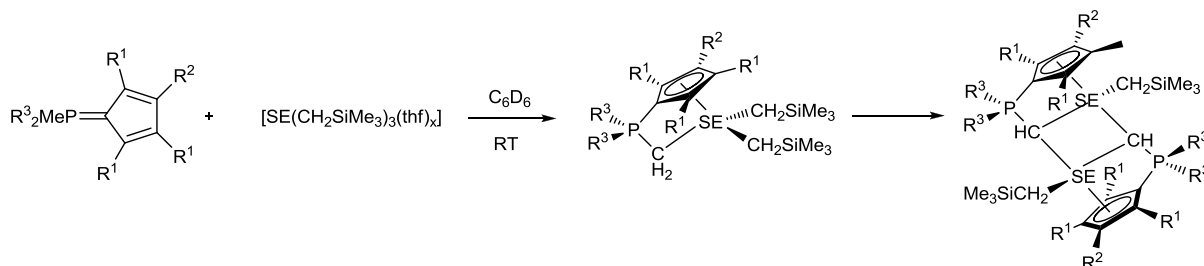
^1H -NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.45$ (m, 1H, Ph), 7.3-6.8 (m, Ph und Toluol), 1.81 (s, 3.7H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.78 (s, 3.5H, C_5Me_4 , 2,5-Cp).

Zudem sind Signale von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Li}$ zu beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 22.2$ (s, 10%, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Li}$), 10.7 (s, 60%, Spezies 1), 10.4 (s, 30%, Spezies 2).

8.6 Darstellung von CpPC-Alkyl- und Alkylidenkomplexen

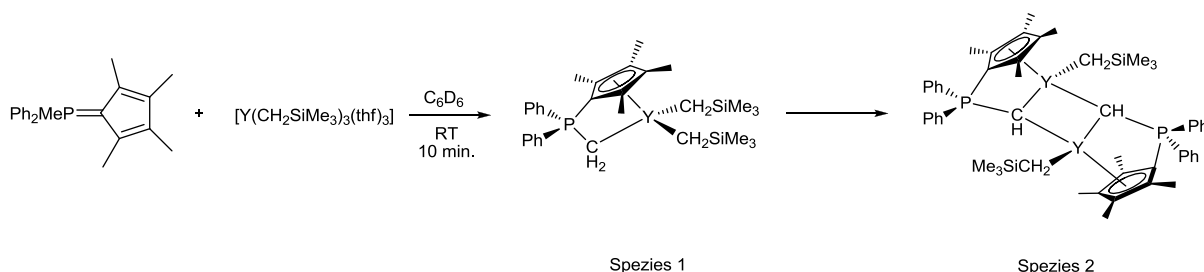
Darstellung von $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{R}^1_3\text{R}^2\text{PR}^3_2\text{CH}_2)\text{SE}$ -alkylen bzw. alkylienen



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In 0.2 mL C_6D_6 werden zunächst x mg Ligand (1.00 eq) in einem kleinen Gefäß in der Glovebox gelöst. In einem separaten Gefäß werden x mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{SE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}; n = 2, 3$) (1.00 eq) in 0.2 mL C_6D_6 gelöst. Die Ligandlösung wird langsam mit einer Spritze zur Präkursorlösung getropft, dabei wird das Reaktionsgefäß leicht geschwenkt. Die Reaktionsmischung wird in ein NMR-Röhrchen überführt, und es wird mit 0.2 mL C_6D_6 nachgespült. Die Verbindungen werden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

8.6.1 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$ im NMR-Maßstab



Nach 10 min:	ca. 90%	ca. 10%
4 h RT oder 20 min 46.8°C:	ca. 50%	ca. 50%

danach Bildung des freien Liganden

Mengenangabe: 13.5 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (42.0 μmol , 1.00 eq), 24.4 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (43.0 μmol , 1.01 eq).

NMR-Daten für Spezies 1 nach 10 min Reaktionszeit:

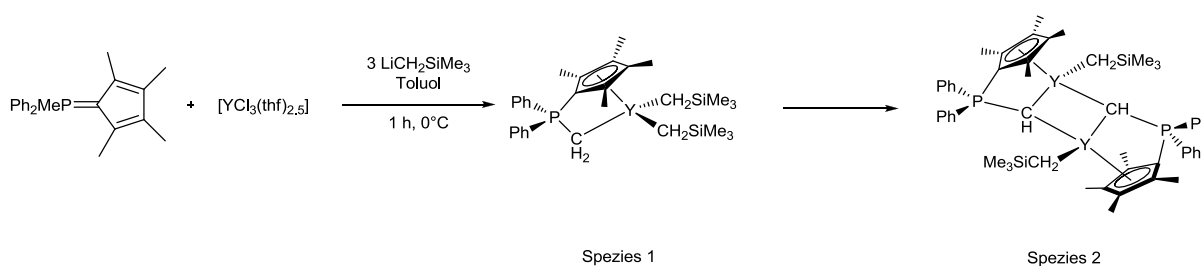
^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.62$ (m, 4H, Ph_m), 7.01 (m, 6H, $\text{Ph}_{o,p}$), 3.63 (m, 12H, thf), 2.00 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.64 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.41 (m, 12H, thf), 0.45 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.37 (dd, $^2J_{\text{HY}} = 1.2$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 8.5$ Hz, 2H, PCH_2Y), -0.62 (d, $^2J_{\text{HY}} = 2.8$ Hz, 4H, CH_2SiMe_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta/\text{ppm} = 132.1$ (m, Ph_m), 130.9 (m, Ph_{ipso}), 129.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, Ph_o), 128.7 (Ph_p), 124.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 121.1 (d,

$^2J_{\text{CP}} = 11.3 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}_5\text{Me}_4$, 2,5-Cp), 85.0 (m, C_5Me_4 , 1-Cp), 68.2 (bs, THF), 33.9 (d, $^1J_{\text{CY}} = 40.7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_2\text{SiMe}_3$), 25.7 (bs, THF), 13.6 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.5 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 4.79 ($\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 4.78 (m, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2\text{Y}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.8$ (d, $^2J_{\text{PY}} = 6.9 \text{ Hz}$, 90%, Spezies 1), 8.40 (m, 10%, Spezies 2).

8.6.2 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ via Eintopfsynthese



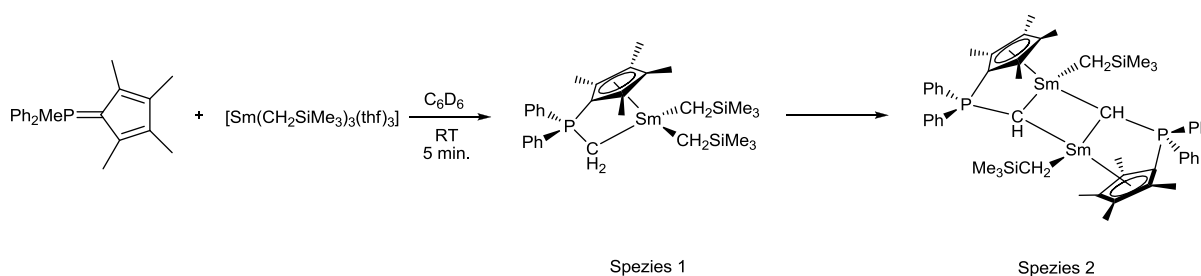
99.0 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.05 mmol, 3.51 eq) wurden in 4 mL Toluol gelöst, auf 0°C gekühlt und langsam zu einer ebenfalls auf 0°C gekühlten Suspension von 133 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ (0.35 mmol, 1.18 eq) und 96.0 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (0.30 mmol, 1.00 eq) in 4 mL Toluol getropft. Dabei fiel ein heller Niederschlag aus. Das Gemisch wurde 1 h bei 0°C gerührt. Eine Reaktionskontrolle zeigte ein Haupt- und ein Nebenprodukt und teilweise freien Liganden. Das Gemisch wurde über CELITE[®] filtriert und das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum vom Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan suspendiert. Nach Absetzen des Feststoffs zeigte das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Überstandes, dass sich nun beide Spezies in Lösung im gleichen Verhältnis vorliegen. Aus der überstehenden Lösung konnten bei -30°C farblose Kristalle gezüchtet werden. Die Kristallstrukturlösung konnte Spezies 2 identifizieren.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 12.9$ (d, $^2J_{\text{PY}} = 5.4 \text{ Hz}$, 86%, Spezies 1), 7.5 (m, 9%, Spezies 2), 1.8 (m, 5%, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Pentan, 121.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.8$ (d, $^2J_{\text{PY}} = 5.4 \text{ Hz}$, 33%, Spezies 1), 8.40 (m, 33%, Spezies 2), 2.41 (m, 33%, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300.1 MHz): nicht interpretierbar.

8.6.3 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ und $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab



Mengenangabe: 11.18 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (40.0 μmol , 1.00 eq), $[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (40.0 μmol , 1.00 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

NMR-Daten für Spezies 1 bei 243 K:

$^1\text{H-NMR}$ (d^8 -Toluol, 400.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.18\text{--}7.67$ (m, 10H, Ph), 5.31 (m, 4H, CH_2SiMe_3), 3.45 (m, thf), 3.15 (s, 6H, C_5Me_4), 1.34 (m, thf), 0.62 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -1.90 (s, 6H, C_5Me_4), -2.77 (m, 2H, PCH_2Sm).

$^{31}\text{P-NMR}$ (d^8 -Toluol, 161.9 MHz, 243 K): $\delta/\text{ppm} = 15.5$ (bs, Spezies 1).

Aufgrund des Paramagnetismus war bei tiefen Temperaturen keine Messung des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums möglich.

NMR-Daten für Spezies 1 nach 10 min. Reaktionszeit bei RT in einer Mischung mit Spezies 2:

$^1\text{H-NMR}$ (d^8 -Toluol, 400.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.18\text{--}7.67$ (m, 10H, Ph), 5.31 (m, 2H, CH_2SiMe_3), 3.45 (m, thf), 3.07 (s, 6H, C_5Me_4), 1.36 (m, thf), 0.47 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.59 (s, 6H, C_5Me_4), -1.68 (m, 2H, PCH_2Sm).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d^8 -Toluol, 100.6 MHz): $\delta/\text{ppm} = 123.7$ (m, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 117.5 (m, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 115.3 (m, C_5Me_4 , 1-Cp, durch HMBC ermittelt), 67.9 (thf), 25.7 (thf), 17.8 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 14.4 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 4.25 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Es ist zudem ein Signal für TMS zu beobachten. Jedoch lassen sich die Signale für die Phenylringe sowie das Signal für PCH_2Sm nicht eindeutig in der Mischung von Spezies 1 und 2 identifizieren.

$^{31}\text{P-NMR}$ (d^8 -Toluol, 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 25.6$ (bs, Spezies 1, 38%), 18.4 (bs, Spezies 2, 62%).

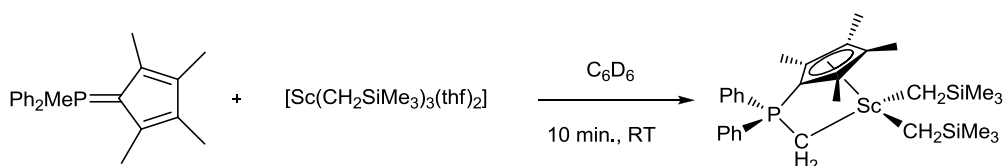
NMR-Daten für Spezies 2 bei RT nach 2 h:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.64$ (m, 1H, CH_2SiMe_3), 6.55 (m, 4H, Ph_m), 6.37 (m, 6H, Ph_o und Ph_p), 4.19 (m, 1H, PCH_2Sm), 3.45 (m, thf), 2.38 (s, 3H, C_5Me_4), 2.26 (s, 3H, C_5Me_4), 2.10 (s, 3H, C_5Me_4), 1.36 (m, thf), 0.46 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -1.08 (s, 3H, C_5Me_4), -3.28 (m, 1H, CH_2SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta/\text{ppm} = 129.8$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 67.1$ Hz, Ph_{ipso}), 128.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz, Ph_m), 127.2 (Ph_p), 126.7 (m, Ph_o), 120.3 (m, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 117.7 (m, C_5Me_4 , 1-Cp, durch HMBC ermittelt), 115.0 (m, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 67.9 (thf), 25.7 (thf), 21.7 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 10.6 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 3.64 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 161.9 MHz): $\delta/\text{ppm} = 18.4$ (bs, Spezies 2).

8.6.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab



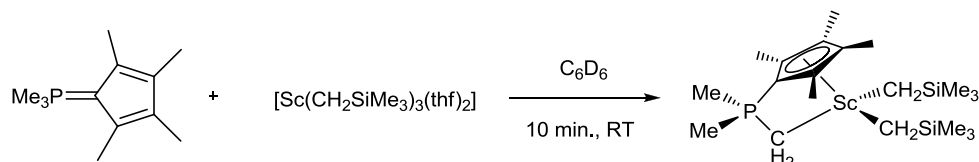
Mengenangabe: 9.93 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (31.0 μmol , 1.00 eq), 17.8 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (37.0 μmol , 1.20 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.54 (m, 4H, Ph_m), 6.97 (m, 6H, $\text{Ph}_{o,p}$), 3.70 (m, thf), 2.05 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.54 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.42 (m, thf), 0.51 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 8.1 Hz, 2H, PCH_2Sc), 0.46 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.09 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.4 Hz, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$), -0.17 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.4 Hz, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 132.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, Ph_p), 130.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 75.9 Hz, Ph_{ipso}), 132.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.9 Hz, Ph_m), 129.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.9 Hz, Ph_o), 127.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.4 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 122.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.3 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 85.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 103.7 Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 68.7 (thf), 41.8 (m, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$), 25.7 (thf), 13.9 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.9 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 7.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 33.1 Hz, PCH_2Sc), 4.4 ($\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 15.9.

8.6.5 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab



Mengenangabe: 5.88 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (30.0 μmol , 1.00 eq), 16.2 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (36.0 μmol , 1.20 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

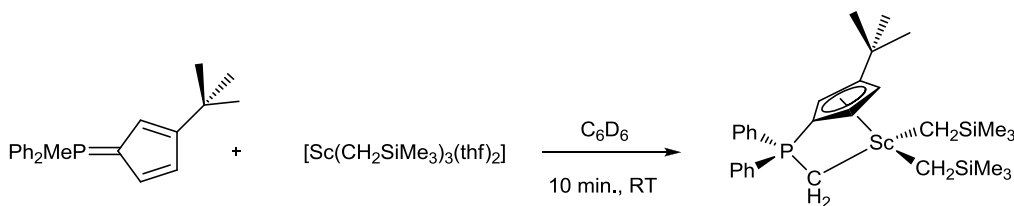
^1H -NMR (C_6D_6 , 250.1 MHz): δ/ppm = 3.61 (m, thf), 2.03 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.88 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.41 (m, thf), 0.95 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.2 Hz, 6H, PMe_2), 0.43 (m, überlagert durch das Signal von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, PCH_2Sc), 0.41 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.26 (m, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$), -0.07 (m, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$).

Die Signale für $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$ sind sehr schwach und werden zudem von einem Signal für Schliff fett überlagert, deshalb lassen sich keine Kopplungskonstanten bestimmen.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 62.9 MHz): δ/ppm = 126.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 121.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.2 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 68.5 (s, thf), 25.6 (s, thf), 16.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.9 Hz, PMe_2), 14.2 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.7 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 4.3 (m, PCH_2Sc), 4.3 (SiMe_3). Die Signale für C_5Me_4 , 1-Cp und $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$ sind nicht zu beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 9.9.

8.6.6 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab



Mengenangabe: 9.61 mg $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{Me}$ (30.0 μmol , 1.00 eq), 16.5 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (37.0 μmol , 1.23 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

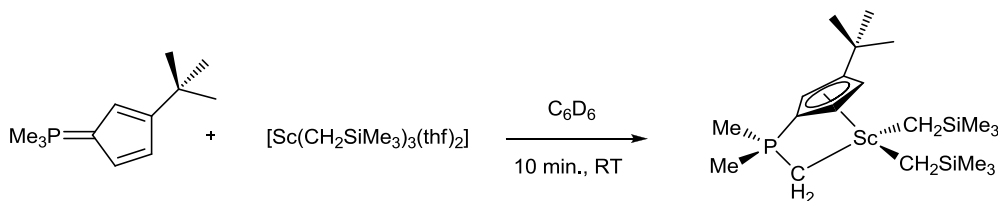
^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.66-7.55 (m, 4H, Ph_m), 6.98-6.97 (m, 6H, $\text{PPh}_{o,p}$), 6.83 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 6.05 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 6.00 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 3.62 (m, thf), 1.42 (m, thf), 1.34 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.43 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.43 (m, 2H, PCH_2Sc), 0.30 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.34 (m, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$), 0.16 (m, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$).

Die Signale für $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$ sind von Signalen von SiMe_3 überlagert, deshalb lassen sich keine Kopplungskonstanten berechnen.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 148.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 132.9 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.2 Hz, PPh_p), 132.8 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 4.1 Hz, PPh_p), 132.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.3 Hz, PPh_m mit Schulter für ein weiteres Dublett), 129.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.0 Hz, PPh_o), 129.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.0 Hz, PPh_o), 128.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 20.3 Hz, PPh_{ipso}), 117.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.5 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 115.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.0 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 110.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.8 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 90.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 108.0 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 68.3 (s, thf), 40.8 (m, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$), 32.9 (s, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 (s, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.7 (s, thf), 6.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 35.6 Hz, PCH_2Sc), 4.2 (SiMe_3), 4.1 (SiMe_3).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 17.1.

8.6.7 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ im NMR-Maßstab



Mengenangabe: 6.23 mg $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_3$ (32.0 μmol , 1.00 eq), 16.5 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (37.0 μmol , 1.23 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

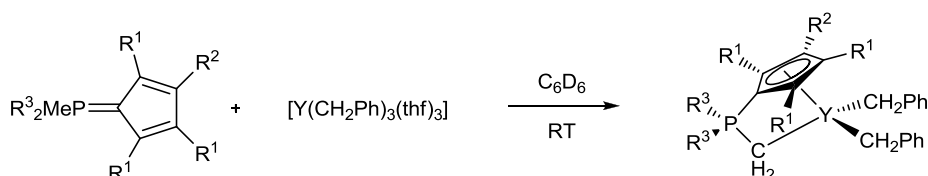
^1H -NMR (C_6D_6 , 250.1 MHz): δ/ppm = 6.76 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 5.95 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 5.87 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 3.69 (m, thf), 1.41 (m, thf), 1.38 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.80 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 5.38 Hz, 3H, PMe), 0.75 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 5.36 Hz, 3H, PMe), 0.40 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.37 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.43 (m, 2H, PCH_2Sc).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 62.9 MHz): δ/ppm = 147.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.8 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 116.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 112.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 107.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.4 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 92.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 101.0 Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp), 68.7 (thf), 32.8 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.7 (thf), 13.0 (d, $^1J_{\text{HP}}$ = 48.7 Hz, PMe), 11.5 (d, $^1J_{\text{HP}}$ = 51.7 Hz, PMe), 4.5 (m, PCH_2Sc), 4.3 (SiMe_3), 4.2 (SiMe_3). Die Signale für $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$ lassen sich nicht eindeutig identifizieren.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 9.6.

8.7 Darstellung von CpPC-Yttrium-Benzyl-Komplexen

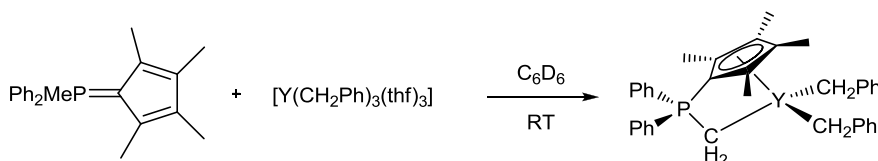
Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{R}^1\text{R}^2\text{PR}^3\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In 0.2 mL C_6D_6 werden zunächst x mg Ligand (1.0 eq) in einem kleinen Gefäß in der Glovebox gelöst. In einem separaten Gefäß werden x mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ (1.0 eq) in 0.2 mL C_6D_6 gelöst. Die Ligandlösung wird langsam mit einer Spritze zur Präkursorlösung getropft, dabei wird das Reaktionsgefäß leicht geschwenkt. Die Reaktionsmischung wird in ein NMR-Röhrchen überführt, und es wird mit 0.2 mL C_6D_6 nachgespült. Die Verbindungen werden direkt nach Zusammengabe NMR-spektroskopisch charakterisiert.

8.7.1 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab

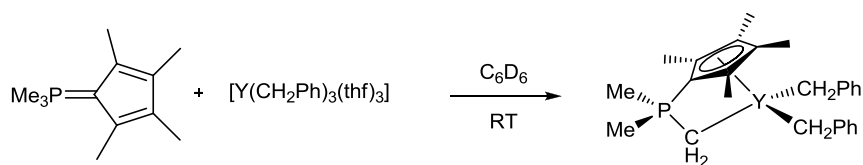


Mengenangabe: 12.6 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (39.0 μmol , 1.00 eq), 22.8 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ (39.0 μmol , 1.00 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.15-7.45 (m, 4H, Ph_m), 7.13-6.91 (m, 5H+8H, $\text{PPh}_{m/o}$, Toluol), 6.81-6.78 (m, 2H+2H, Ph_p+PPh_p), 6.51 (m, 4H, Ph_o), 3.54 (s, thf), 2.11 (s, 3H+6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp+Toluol), 1.88 (d, $^2J_{\text{HY}} = 1.8$ Hz, 4H, CH_2Ph), 1.41 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.34 (s, thf), -0.62 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 6.8$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 1.5$ Hz, 2H, PCH_2Y).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 149.9 (Ph_{ipso}), 137.9 (Toluol $_{ipso}$), 131.5 (m, Signal ist überlagert, PPh_{ipso}), 131.4 (Ph_m), 129.4 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, $\text{PPh}_{m/o}$), 129.3 (Toluol $_o$), 129.0 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, $\text{PPh}_{m/o}$), 128.6 (Toluol $_m$), 125.7 (Toluol $_p$), 125.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 123.5 (PPh_p), 122.4 (Ph_o), 120.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 117.5 (Ph_p), 84.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 105.7$ Hz, C_5Me_4 , 1-Cp), 68.2 (thf), 54.7 (d, $^1J_{\text{CY}} = 25.3$ Hz, YCH_2Ph), 25.7 (thf), 21.4 (Toluol), 13.7 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.7 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), -2.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 36.6$ Hz, $^1J_{\text{CY}} = 22.9$ Hz, PCH_2Y).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 15.5 (d, $^2J_{\text{PY}} = 6.4$ Hz).

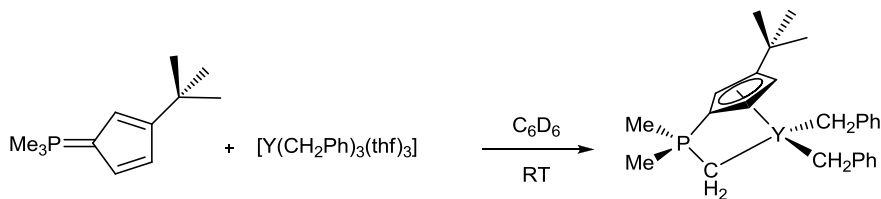
8.7.2 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab

Mengenangabe: 11.9 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ (60.7 μmol , 1.00 eq), 35.8 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ (61.9 μmol , 1.02 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): δ/ppm = 7.15-7.01 (m, 4H, Ph_m , +5H, Toluol), 6.67 (m, 2H, Ph_p), 6.40 (m, 4H, Ph_o), 3.54 (s, thf), 2.11 (s, 3H, Toluol), 2.10 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.83 (m, 4H, CH_2Ph), 1.79 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 1.40 (s, thf), 0.90 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.9 Hz, 6H, PMe_2), -1.38 (dd, $^2J_{\text{HP}}$ = 6.5 Hz, $^2J_{\text{HY}}$ = 1.8 Hz, 2H, PCH_2Y).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): δ/ppm = 148.8 (Ph_{ipso}), 137.9 ($\text{Toluol}_{\text{ipso}}$), 131.3 (Ph_m), 129.3 (Toluol_o), 128.6 (Toluol_m), 125.7 (Toluol_p), 124.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.3 Hz, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 122.2 (Ph_o), 119.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.8 Hz, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 117.2 (Ph_p), 86.0 (m, Signal durch HMBC ermittelt, C_5Me_4 , 1-Cp), 68.0 (thf), 53.5 (m, aus HMQC ermittelt, YCH_2Ph), 25.7 (thf), 21.4 (Toluol), 17.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.4 Hz, PMe_2), 13.8 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 11.5 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 2.0 (m, aus HMQC ermittelt, PCH_2Y).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz): δ/ppm = 9.8 (d, $^2J_{\text{PY}}$ = 4.5 Hz).

8.7.3 Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ im NMR-Maßstab

Mengenangabe: 8.26 mg $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_3$ (42.1 μmol , 1.00 eq), 25.2 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_3]$ (43.5 μmol , 1.03 eq), 0.6 mL C_6D_6 .

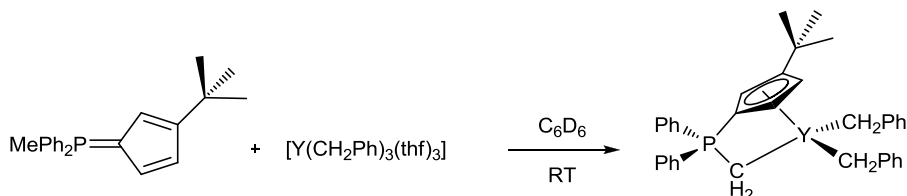
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.15-6.98 (m, 8H, $\text{Ph}_{m/o}$, +5H, Toluol), 6.61 (m, 4H, Ph_p), 6.48 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.78 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.32 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.54 (s, thf), 2.10 (s, Toluol), 1.45 (m, 2H, CH_2Ph), 1.43 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (s, thf), 1.31 (m, 2H, CH_2Ph), 0.93 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.1 Hz, 3H, PMe), 0.86 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.1 Hz, 3H, PMe), -1.82 (m, PCH_2Y).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 143.6 ($\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$, $\text{C}_q t\text{Bu}$), 144.6 (durch HMBC ermittelt, Ph_{ipso}), 137.9 ($\text{Toluol}_{\text{ipso}}$), 129.3 (Toluol_o), 128.6 (Toluol_m), 125.7 (Toluol_p), 115.1 (m, durch HMBC ermittelt, $\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$), 108.9 (m, durch HMBC ermittelt, $\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$), 104.6 (m, durch HMBC ermittelt, $\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$), 91.2 (m, Signal durch HMBC ermittelt, $\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$, 1-Cp), 67.9 (thf), 32.7 (m, YCH_2Ph), 32.1 ($\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$), 25.8 (thf), 21.4 (Toluol), 13.3 (m, durch HMQC ermittelt, PMe_2), 11.3 (m, durch HMQC ermittelt, PMe_2). Die Signale für PCH_2Y , C_q -Atome der Phenylringe und der $t\text{Bu}$ -Gruppe sind nicht sichtbar. Die Signale der C_q -Atome

des Cp-Ringes sind sehr schwach, weshalb eine Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

³¹P-NMR (C₆D₆, 161.9 MHz): δ/ppm = 9.4 (d, ²J_{PY} = 8.3 Hz).

8.7.4 Darstellung von [(η⁵:η¹-C₅H₃*t*BuPPh₂Me₂CH₂)Y(CH₂Ph)₂] im NMR-Maßstab



Mengenangabe: 14.5 mg C₅H₃*t*BuPPh₂Me (45.0 μmol, 1.00 eq), 26.1 mg [Y(CH₂Ph)₃thf₃] (45.0 μmol, 1.00 eq), 0.6 mL C₆D₆.

¹H-NMR (C₆D₆, 400.1 MHz): δ/ppm = 7.27-6.98 (PPh_{o,m,p}, Toluol, Ph), 6.68 (m, 1H, C₅H₃C(CH₃)₃), 6.08 (m, 1H, C₅H₃C(CH₃)₃), 5.60 (m, 1H, C₅H₃C(CH₃)₃), 3.68 (s, thf), 2.22 (s, Toluol), 1.81 (m, 2H, YCH₂Ph), 1.53 (s, 9H, C₅H₃C(CH₃)₃), 1.26 (m, 2H, YCH₂Ph).

Das Signal für PCH₂Y lässt sich nicht beobachten.

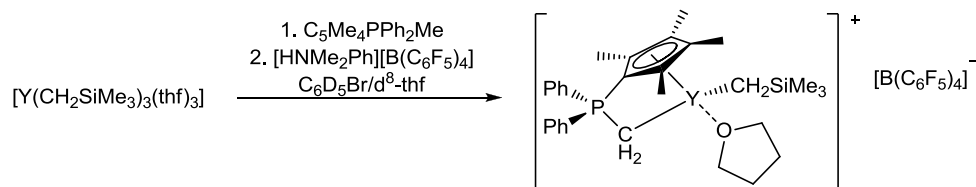
¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ/ppm = 144.1 (m, durch HMBC ermittelt, C₅H₄*t*Bu, C_q*t*Bu), 137.8 (Toluol_{ipso}), 129.3 (Toluol_o), 128.6 (Toluol_m), 125.9 (Toluol_p), 115.4 (m, durch HMBC ermittelt, C₅H₃*t*Bu), 112.3 (m, durch HMBC ermittelt, C₅H₃*t*Bu), 108.0 (m, durch HMBC ermittelt, C₅H₃*t*Bu), 89.1 (m, C₅H₃*t*Bu, 1-Cp), 67.9 (thf), 32.7 (m, YCH₂Ph), 32.1 (C₅H₃*t*Bu), 25.8 (thf), 21.4 (Toluol).

Die Signale für PCH₂Y, C_q-Atome der *t*Bu-Gruppe, C_q-Atome des Cp-Ringes und die Phenyl- und Benzyl-C-Atome sind nicht zu beobachten.

³¹P-NMR (C₆D₆, 161.9 MHz): δ/ppm = 18.7 (d, ²J_{PY} = 7.0 Hz).

8.8 Versuch zur Darstellung kationischer Spezies von CpPC-Komplexen

8.8.1 Versuch zur Darstellung von [(η⁵:η¹-C₅Me₄PPh₂CH₂)Y(CH₂SiMe₃)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ im NMR-Maßstab



Zunächst wurden 13.5 mg C₅Me₄PPh₂Me (42.3 μmol, 1.00 eq) und 24.1 mg [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] (42.5 μmol, 1.01 eq) in je 0.2 mL C₆D₅Br gelöst und zusammengefügt. Zu der braunroten Lösung wurde dann langsam, unter Schwenken eine Lösung von 30.69 mg [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] (38.3 μmol, 0.91 eq) in 0.2 mL d⁸-THF getropft. Das

Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Bildung eines Hauptprodukts (80%) und zwei weiterer Nebenprodukte (15% und 5%) an.

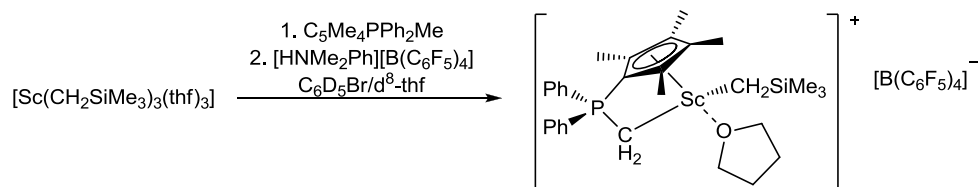
^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ/ppm = 7.76 (m, 4H, Ph_m), 7.36 (m, 6H, $\text{Ph}_{o,p}$), 7.27 (m, 4H, Me_2NPh_o), 6.78 (m, 2H, Me_2NPh_p), 6.71 (m, 4H, $\text{Me}_2\text{NPh}_{o/m}$), 3.69 (m, thf), 2.79 (s, 12H, Me_2NPh), 1.92 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.69 (m, thf), 1.52 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 0.13 (s, 9H, SiMe_3), -0.64 (dd, $^2J_{\text{HY}} = 3.1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{2a,b}\text{SiMe}_3$), -0.88 (dd, $^2J_{\text{HY}} = 3.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{2a,b}\text{SiMe}_3$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ/ppm = 151.7 (s, $\text{Me}_2\text{NPh}_{ipso}$), 149.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241.5 \text{ Hz}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 139.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.5 \text{ Hz}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 137.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.5 \text{ Hz}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 132.2 (m, Ph_m), 131.6 (m, Ph_p), 130.2 (Me_2NPh_m oder Me_2NPh_o), 129.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.1 \text{ Hz}$, Ph_o), 127.0 (s, C_5Me_4 , 3,4-Cp, durch HMBC ermittelt), 122.7 (C_5Me_4 , 2,5-Cp, durch HMBC ermittelt), 117.7 (Me_2NPh_p), 113.8 (Me_2NPh_m oder Me_2NPh_o), 89.9 (m, C_5Me_4 , 1-Cp, durch HMBC ermittelt), 68.1 (m, thf), 41.3 (Me_2NPh), 39.3 (d, $^1J_{\text{CY}} = 42.2 \text{ Hz}$, CH_2SiMe_3), 25.8 (m, thf), 14.5 (C_5Me_4 , 2,5-Cp), 12.3 (C_5Me_4 , 3,4-Cp), 5.04 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Die Signale von Ph_{ipso} und von PCH_2Y lassen sich nicht beobachten.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz): δ/ppm = 14.7 (d, $^2J_{\text{PY}} = 7.5 \text{ Hz}$, 80%), 14.3 (d, $^2J_{\text{PY}} = 6.7 \text{ Hz}$, 15%), 7.7 (m, 5%, Nebenprodukt).

8.8.2 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im NMR-Maßstab



Zunächst wurden 14.5 mg $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ (45.3 μmol , 1.00 eq) und 20.8 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (46.1 μmol , 1.02 eq) in je 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ gelöst und die Ligandenlösung langsam zu der Präkursorlösung hinzugefügt. Zu der orangen Lösung wurde dann tropfenweise, unter Schwenken eine Lösung von 35.9 mg $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (44.8 μmol , 0.99 eq) in 0.2 mL $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$, 400.1 MHz): Edukt $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$:

δ/ppm = 7.65-7.61 (m, 4H, PPh_m), 7.33-7.30 (m, 4H, PPh_o), 6.60 (m, 2H, PPh_p), 3.69 (m, thf), 2.05 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.64 (m, thf), 1.50 (s, 6H, C_5Me_4 , 2,5-Cp), 0.47 (d, $^2J_{\text{HP}} = 8.2 \text{ Hz}$, 2H, PCH_2Sc), 0.30 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.00 (12H, TMS), -0.10 (d, $^2J_{\text{HY}} = 11.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$), -0.38 (d, $^2J_{\text{HY}} = 11.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{a,b}\text{SiMe}_3$).

+ Produkt $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$:

δ/ppm = 7.61-7.54 (m, PPh_m , $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$), 7.20 (m, 4H, PPh_o), 6.73 (m, 2H, PPh_p), 3.69 (m, thf), 2.66 (s, 6H, $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$), 1.81 (s, 6H, C_5Me_4 , 3,4-Cp), 1.64 (m, thf), 1.28 (s, 6H, C_5Me_4 ,

2,5-Cp), 0.02 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.10 (m, 2H, PCH₂Sc, überlagert von TMS und von Si(CH₃)₃), 0.26 (bs, 2H, CH_{a,b}SiMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₅Br, 100.6 MHz): Edukt [(C₅Me₄PPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)₂]:

δ/ppm = 132.2 (d, ⁴J_{CP} = 2.98 Hz, PPh_p), 131.6 (d, ^{2,3}J_{CP} = 10.8 Hz, PPh_{m,o}), 129.0 (d, ^{2,3}J_{CP} = 6.0 Hz, PPh_{m,o}, überlagert von Spezies 2), 128.9 (d, ³J_{CP} = 13.4 Hz, C₅Me₄, 3,4-Cp), 122.5 (d, ²J_{CP} = 12.3 Hz, C₅Me₄, 2,5-Cp), 85.0 (d, ¹J_{CP} = 103.5 Hz, C₅Me₄, 1-Cp), 69.7 (thf), 41.0 (m, CH_{a,b}SiMe₃), 40.2 (Me₂NPh), 25.2 (thf), 13.7 (C₅Me₄, 2,5-Cp), 11.7 (C₅Me₄, 3,4-Cp), 6.4 (d, ¹J_{CP} = 33.1 Hz, PCH₂Sc), 4.2 (CH_{a,b}SiMe₃).

Das Signal für PPh_{ipso} ist von Signalen für Brombenzol überlagert.

+Produkt [(C₅Me₄PPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄]:

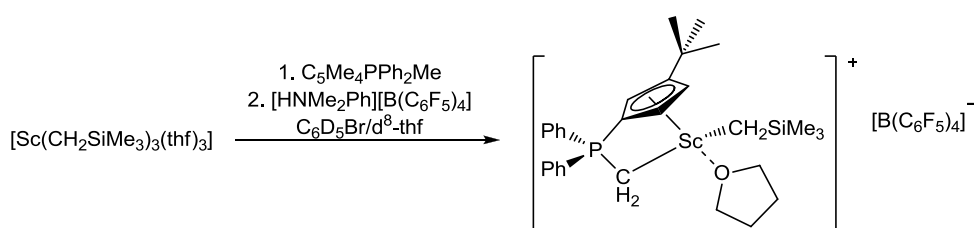
δ/ppm = 150.4 (Me₂NPh_{ipso}), 148.5 (d, ¹J_{CF} = 241.4 Hz, [B(C₆F₅)₄]⁻), 138.3 (d, ¹J_{CF} = 241.4 Hz, [B(C₆F₅)₄]⁻), 136.5 (d, ¹J_{CF} = 251.5 Hz, [B(C₆F₅)₄]⁻), 133.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, PPh_p), 130.1 (d, ¹J_{CP} = 63.7 Hz PPh_{ipso}), 132.0 (d, ^{2,3}J_{CP} = 10.9 Hz, PPh_{o,m}), 128.9 (d, ^{2,3}J_{CP} = 5.8 Hz, PPh_{o,m}, überlagert von Spezies 1), 129.8 (Me₂NPh_m), 129.6 (m, C₅Me₄, 3,4-Cp, überlagert von dem Signal für Brombenzol), 125.9 (m, C₅Me₄, 2,5-Cp, überlagert von dem Signal für Brombenzol), 116.5 (Me₂NPh_p), 112.5 (Me₂NPh_o), 87.0 (d, ¹J_{CP} = 101.2 Hz, C₅Me₄, 1-Cp), 69.7 (thf), 49.3 (m, CH_{a,b}SiMe₃), 40.1 (Me₂NPh), 25.2 (thf), 13.1 (C₅Me₄, 2,5-Cp), 11.1 (C₅Me₄, 3,4-Cp), 3.5 (m, PCH₂Sc), 3.2 (CH_{a,b}SiMe₃).

³¹P-NMR (C₆D₅Br, 161.9 MHz): δ/ppm = 14.7 (55%, [(C₅Me₄PPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)₂]), 14.6 (45%, [(C₅Me₄PPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄]).

¹¹B-NMR (C₆D₅Br, 128.4 MHz): δ/ppm = 16.7.

¹⁹F-NMR (C₆D₅Br, 376.5 MHz): δ/ppm = -131.8 (d, ³J_{FF} = 10.4 Hz, 8F, PhF_o), -162.0 (t, ³J_{FF} = 21.1 Hz, 4F, PhF_p), -166.1 (t, ³J_{FF} = 18.1 Hz, 8F, PhF_m).

8.8.3 Versuch zur Darstellung von [(η⁵:η¹-C₅H₃tBuPPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)] [B(C₆F₅)₄] im NMR-Maßstab



Zunächst wurden 11.9 mg C₅H₃tBuPPh₂Me (37.0 μmol, 1.00 eq) und 18.8 mg [Sc(CH₂SiMe₃)₃thf₃] (41.6 μmol, 1.12 eq) in je 0.2 mL C₆D₅Br gelöst und die Ligandenlösung langsam zu der Präkursorlösung hinzugefügt. Zu der orangen Lösung wurde dann tropfenweise, unter Schwenken eine Lösung von 29.6 mg [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] (37.0 μmol, 1.00 eq) in 0.2 mL C₆D₅Br getropft. Das Reaktionsgemisch wurde in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₅Br): Edukt [(C₅H₃tBuPPh₂CH₂)Sc(CH₂SiMe₃)₂]:

δ/ppm = 7.74-7.65 (m, 4H, PPh_m), 7.30-7.12 (m, 6H, PPh_{o,p}), 6.08 (m, 1H, C₅H₃C(CH₃)₃, 5-Cp), 5.98 (m, 1H, C₅H₃C(CH₃)₃, 4-Cp), 5.84 (m, 1H, C₅H₃C(CH₃)₃, 2-Cp), 3.62 (m, thf), 1.60

(m, thf), 1.32 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{a,b}}\text{SiMe}_3$), 0.25 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.14 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Das Signal für PCH_2Sc ist von Signalen von SiMe_3 überlagert.

+Produkt $[(\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$:

$\delta/\text{ppm} = 7.76\text{--}6.60$ (m, PPh_m , PPh_o , PPh_p , Me_2NPh), $6.50\text{--}5.9$ (m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.62 (m, thf), 2.66 (s, 9H, Me_2NPh), 1.60 (m, thf), 1.15 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.00 (12H, TMS), -0.03 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Die Signale für PCH_2Sc und für $\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3$ sind überlagert von TMS und von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): Edukt $[(\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$:

$\delta/\text{ppm} = 147.3$ (m, $\text{C}_q t\text{Bu}$, $\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$, überlagert von Produkt Ph^{F}_o), $133.6\text{--}129.3$ (m, PPh_{ipso} , $\text{PPh}_{o,m,p}$), überlagert von Brombenzol), 116.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5-Cp), 115.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 4-Cp), 109.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2-Cp), 90.6 (m, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp, aus HMBC ermittelt), 69.7 (thf), 32.8 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 (m, $\text{CH}_{\text{a,b}}\text{SiMe}_3$, aus HMQC ermittelt), 25.2 (thf), 4.0 (SiMe_3), 3.9 (SiMe_3), 3.7 (m, PCH_2Sc).

+Produkt $[(\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$:

$\delta/\text{ppm} = 151.4$ (m, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3-Cp), 150.4 ($\text{Me}_2\text{NPh}_{\text{ipso}}$), 148.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241.4$ Hz, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 138.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241.4$ Hz, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 136.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.5$ Hz, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 128.9 (Me_2NPh_m), 116.5 (Me_2NPh_p), 112.5 (Me_2NPh_o), $133.6\text{--}129.3$ (m, PPh_{ipso} , $\text{PPh}_{o,m,p}$), überlagert von Brombenzol), 118.5 (m, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.8 (m, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.3 (m, $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.8 (thf), 40.1 (Me_2NPh), 25.2 (thf), 3.5 (m, PCH_2Sc), 3.1 (SiMe_3).

Die Signale für $\text{CH}_{\text{a,b}}\text{SiMe}_3$ und für $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 1-Cp sind nicht zu beobachten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta/\text{ppm} = 16.5$ (45%, $[(\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$), 16.4 (55%, $[(\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$).

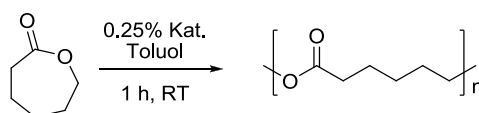
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta/\text{ppm} = 16.7$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta/\text{ppm} = -131.8$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 10.4$ Hz, 8F, PhF_o), -161.8 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.1$ Hz, 4F, PhF_p), -165.9 (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.1$ Hz, 8F, PhF_m).

9 Katalytische Anwendungen

9.1 Ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton

9.1.1 ROP von ϵ -Caprolacton durch neue *CpPC*-Amido-Komplexe der Seltenerden



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

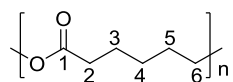
0.25 mmol des entsprechenden Liganden werden mit 0.25 mmol des entsprechenden [SE(hmnds)₃] in 10 mL Toluol analog der Vorschrift in Kapitel 8.2 synthetisiert. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wird die vollständige Umsetzung des Liganden zum Komplex kontrolliert. Nun werden 1 mL (ca. 0.025 mmol Komplex, 1.00 eq) dieser Reaktionslösung in 50 mL Toluol gespritzt und 1.14 g (10 mmol, 400 eq) des ϵ -Caprolactons hinzugespritzt. Es wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung in 900 mL MeOH (versetzt mit 0.1 mL HCl_{konz}) gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus und die Lösung trübt sich. Es wird über Nacht gerührt um eine vollständige Fällung zu gewährleisten. Am nächsten Tag wurde das Polymer über einem BÜCHNER-Trichter abfiltriert und bei 40°C im Feinvakuum zwei Tage getrocknet.

Das Polymer wird in ca. 50-100 mL CHCl₃ gelöst, über CELITE[®] filtriert (um evt. SE₂O₃ abzutrennen) und erneut in 500 mL MeOH ausgefällt. Das Polymer wurde zwei weitere Male gelöst und wieder ausgefällt um eine hohe Reinheit für analytische Zwecke zu gewährleisten. Das Polymer wurde mittels GPC und NMR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 1: Polymerisationsergebnisse der ROP von ϵ -Caprolacton.

Katalysator	t/min	Ausbeute	M _w /g/mol	PD
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	80%	204.282	2.37
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	81%	80.408	1.99
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	60%	225.549	4.13
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	28%	86.171	2.67
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	99%	255.060	1.97
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	78%	22.000	1.57
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	45%	300.380	3.55
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$	60	95%	213.040	1.88
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_2]$	60	75%	189.825	2.31

NMR-Spektroskopische Untersuchungen von ε -Caprolacton polymerisiert durch $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$:

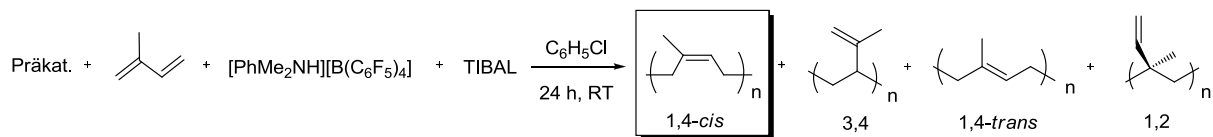


^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121.5 MHz): keine Signale.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 173.5(1), 64.1 (6), 34.1 (2), 28.3 (3, 4, 5), 25.5 (3, 4, 5), 24.6 (3, 4, 5).

Die Signale aller Polycaprolactonproben stimmen mit denen der Literatur überein.^[46]

9.2 Isoprenpolymerisation



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Präkatalysatorsynthese: 10.0 μmol (1.00 eq) des entsprechenden Liganden gelöst in 0.25 mL Benzol werden mit 11.0 μmol (1.10 eq) des entsprechenden [SE(CH₂SiMe₃)₃(thf)_x] auch gelöst in 0.25 mL Benzol im NMR-Röhrchen zusammengeben. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wird die Zusammensetzung des Präkatalysators ermittelt. Prozentuale Angaben zur Bildung von Alkyl- oder entsprechenden Alkyliden-Verbindung sind in der untenstehenden Tabelle angegeben.

Nun wird die Lösung in einem SCHLENK-Rohr mit 7.3 mL C₆H₅Cl aufgefüllt, um nach Zugabe aller Reagenzien ein Gesamtvolumen von 10 mL zu erreichen.

Nun wird 1 mL Isopren (680 mg, 10.0 mmol, 1000 eq) und daraufhin ein 1 mL einer [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄]-Lösung in C₆H₅Cl (8.012 mg/mL, 0.01 mmol, 1.0 eq) zugespritzt. Direkt im Anschluss werden 0.2 mL einer Tri-*iso*-butylaluminium-Lösung in Toluol (0.1154 g/mL, 0.116 mmol, 11.6 eq) zugespritzt. Es wird 24 h bei RT gerührt.

Anschließend wird die viskose Lösung in 100 mL-250 mL HCl-saure MeOH-Lösung (0.2 mL HCl_{konz} in 250 mL MeOH), mit einer Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Stabilisator versetzt, gegeben. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus und die Lösung trübt sich. Die Reaktionsgefäße werden mit wenigen mL CHCl₃ nachgespült. Teilweise sind die Reaktionsmischungen so hochviskos, dass mehrfach nachgespült werden muss. Die Menge des Fällungsmittels beträgt immer das zehnfache Volumen zur Polymerlösung, die hinzugefügt wird. Es wird über Nacht gerührt um eine vollständige Fällung zu gewährleisten. Am nächsten Tag wird Polyisopren über einem BÜCHNER-Trichter abfiltriert und bei RT im Feinvakuum drei Tage getrocknet.

Das Polymer wird in ca. 10 mL-50 mL CHCl₃ gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert (um evt. SE₂O₃ oder andere Verunreinigungen abzutrennen) und erneut in 100 mL-250 mL HCl-saure MeOH-Lösung ausgefällt um eine hohe Reinheit für analytische Zwecke zu gewährleisten. Das Polymer wird mittels GPC, TGA, DSC und NMR-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 2: ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt das Verhältnis von SE-Alkyl zu SE-Alkyliden-Verbindung direkt nach Zusammengeben der Reaktanden in Benzol.

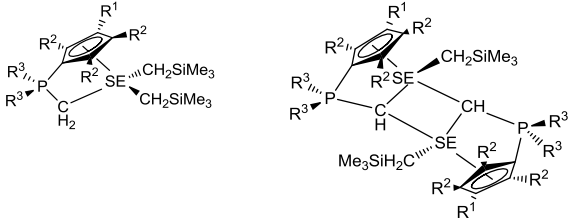
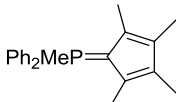
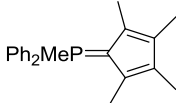
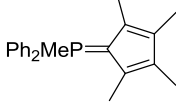
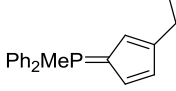
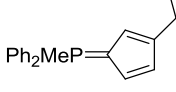
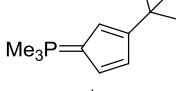
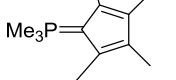
Reaktanten			
	+ [Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) _{2.5}]	90%	10%
	+ [Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	38%	62%
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--
	+ [Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) _{2.5}]	95%	5%
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--
	+ [Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	--

Tabelle 3: Ergebnisse (Ausbeuten und Isomerenverhältnisse*) der Isoprenpolymerisation.

Präkatalysator	Ausbeute	cis/%	3,4/%	trans/%	1,2/%
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	100%	57	21	22	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	100%	16	84	-	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	96.3%	81	19	-	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	5.9%	52	26	22	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	13.2%	80	12	8	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	100%	82	18	-	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	4.1%	29	31	40	-
[Sc(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂]	100%	61	21	18	-
[Y(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	100%	61	20	19	-
[Sm(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₃]	100%	70	16	14	-
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	0%	---	---	---	---
ohne Borat, ohne TIBAL					

* Isomere des Polyisoprens wurden identifiziert via ^1H -NMR-Spektroskopie analog zur Literatur.^[47]

Tabelle 4: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation.

Präkatalysator	Mw/g/mol	PD	Glastemperatur
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$	>600.000		-51.1°C
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]**$	nicht bestimmbar		+6.30°C
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$	>600.000		-50.8°C
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	70.397	2.59	n. bestimmt
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$	>600.000		-57.6°C
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]**$	nicht bestimmbar		-52.7°C
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]**$	nicht bestimmbar		n. bestimmt
$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]***$	ca. 60.000		-51.3°C
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]***$	ca. 75.000		-53.5°C
$[\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	367.700	3.10	-56.0°C
Naturkautschuk	$2\text{-}4 \times 10^5$	3-10	-68.0°C

*Molekulargewicht so groß, dass es im Ausschlussvolumen landet (größer 10^6), Mw lässt sich nicht genau ermitteln.

**Proben lösen sich schlecht in THF bzw. lassen sich nicht vollständig durch den Spritzenfilter drücken.

*** Kurve besitzt mehr als ein Maximum (bimodale Verteilung).

10 Literatur

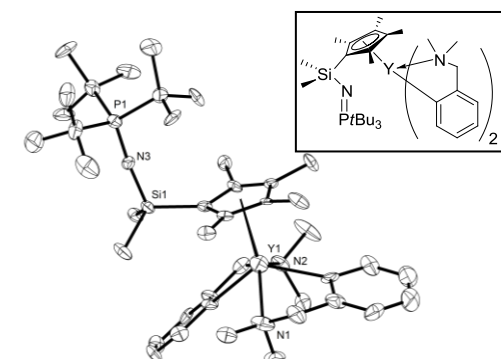
- [1] W.L. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier, Burlington, 4. Auflage, **1996**.
- [2] S.C. Watson, J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165-168.
- [3] a) F.N. Jones, M.F. Zinn, C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 663-665; b) A.C. Cope, R.N. Gourley, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 527-533; c) J.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, M.F. Lappert, D.R. Hankey, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 150-152.
- [4] C.M.P. Kronenburg, E. Rijnberg, J.T.B.H. Jastrzebski, H. Kooijman, A.L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 153-159.
- [5] F. Eisentrager, A. Gothlich, I. Gruber, H. Heiss, C.A. Kiener, C. Kruger, *New. J. Chem.* 2003, 27, 540-550.
- [6] F. Rampf, H.-C. Miltzer, Bayer AG, EP 1354886 A1, **2003**.
- [7] C. Beddi, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 5240-5251.
- [8] K. Korn, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1999**.
- [9] G.W. Parshall, *Inorg. Syntheses* **1974**, 15, 191-193.
- [10] K.J. Stone, R.D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849-1853.
- [11] R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 213-220.
- [12] H. Schumann, M. Glanz, E.C.E. Rosenthal, H. Hemling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1865-1870.
- [13] S. Ford, M. Hofmann, C.P. Morley, J.L. Roberts, M.D. Vaira, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3990-3995.
- [14] T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877-878.
- [15] C. Lichtenberg, M. Elfferding, L.H. Finger, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2000-2006.
- [16] A.R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165.
- [17] L. Lochmann, J. Trevokal, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 1-7.
- [18] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, 12, 544-545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 508-509.
- [19] D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350.
- [20] U. Baisch, D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E.A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1538-1548.
- [21] G.R. Willey, T.J. Woodman, M.G.B. Drew, *Polyhedron* **1997**, 16, 3385-3393.
- [22] D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, C. della Porta, A. Merigo, P. Biagini, G. Lugli, T. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 1-3.
- [23] N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [24] N.K. Hangaly, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg.
- [25] J.S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 45-50.
- [26] P.B. Hitchcock, Q.-G. Huang, M.F. Lappert, X.-H. Wei, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3266-3273.
- [27] M. Booi, N.H. Kiers, H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-86.
- [28] a) A.L. Wayda, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* **1984**, 3, 939-941; b) A.L. Wayda, R.D. Rogers, *Organometallics* **1985**, 4, 1440-1444.
- [29] A.R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [30] a) H.C. Aspinall, M.R. Tillotson, *Polyhedron* **1994**, 13, 3229-3234. b) D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12, 735-737. c) W.J. Evans, R. Anwender, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5927-5930.
- [31] analog zu: a) S.M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics* **1998**, 17, 786-788. b) S.M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660. (Sm)
- [32] H. Schmidbauer, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1556-1558.
- [33] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [34] a) M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-127. (Sc,Y) b) S. Arndt, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690-4700. c) M. Mazzeo, M. Lamberti, I. D'Auria, S.

-
- Milione, J.C. Peters, C. Pellecchia, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1374-1382. d) H. Schumann, D.M.M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2422-2426.
- [35] D.P. Mills, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, 4547-4555.
- [36] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, *Anorganische Synthesechemie*, 2. Auflage, Springer, Berlin, **1990**.
- [37] K. Brandenburg, *Diamond, Release 3.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2004**.
- [38] D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1982**, 2085-2090.
- [39] H.C. Aspinall, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.D. Sales, N.P.C. Walker, B. Hussain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, *4*, 623-626.
- [40] Kristallstruktur $[\text{YCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]_2$: A.A. Trifonov, D.M. Lyubov, E.A. Fedorova, G.G. Skvortsov, G.K. Fukin, Y.A. Kurskii, M.N. Bochkarev, *Rus. Chem. Bul., Int. Ed.* **2006**, *55*, 435-441.
- [41] K. Nishii, S. Hayano, Y. Tsunokai, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2008**, 12-18.
- [42] T. Stennett, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [43] B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Artikel in Arbeit*, **2011**.
- [44] a) F. Mathey, J.-P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690. b) J.H. Brownie, H. Schmider, M.C. Baird, *Organometallics* **2007**, *26*, 1433-1443. c) J.H. Brownie, H. Schmider, M.C. Baird, D.R. Laws, W.E. Geiger, *Organometallics* **2007**, *26*, 5890-5901.
- [45] C. Cornelissen, G. Erker, G. Kejr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 214-225.
- [46] A.J. Brandolini, D.D. Hills, *NMR spectra of Polymers & Polymer Additives* **2000**, Marcel Dekker, Inc., 363.
- [47] P. Šimák, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *16/17* (Nr.198), 309-324.

Kristallographischer Anhang^[1]

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$

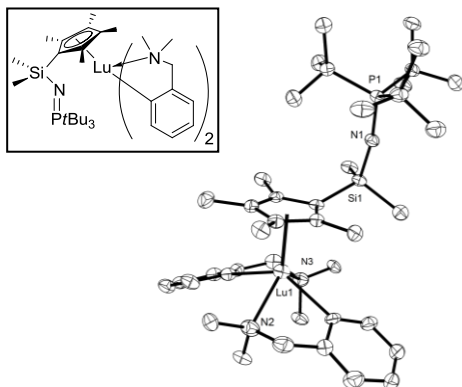
Kristallograph	M. Elffering	Bestimmung der Zelle	2944 Reflexe zwischen 2.0 und 21.1°
Bezeichnung	Afu-5	Summenformel	C ₄₁ H ₆₉ N ₃ P Si Y
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	751.96
Kristallgröße	0.39 x 0.09 x 0.02 mm ³	Dichte (berechnet)	1.209 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.510 mm ⁻¹
Raumgruppe	P 2 ₁ /n, Z = 4	F(000)	1616
Zellkonstanten	a = 9.2465(8) Å, α = 90° b = 32.887(4) Å, β = 93.968(7)° c = 13.6187(12) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	4131.4(7) Å ³	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	19350
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7236 [R(int) = 0.2987]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.6%
		Beobachtete Reflexe	1734 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7236
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.883 und 0.7731
		Max./min. Restelektronendichte	0.411 und -0.473 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7236 / 8 / 429
		Gütefaktor (GooF)	0.700
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.2035
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0807



Kommentar: Die Struktur wurde als nicht-mercedrischer Zwilling verfeinert. Es wurden zwei separate Orientierungsmatrizen erhalten. Für die Strukturlösung wurden die Reflexe der anteilmäßig dominierenden Domäne verwendet. Die Reflexe der anteilmäßig untergeordneten Domäne sowie überlagerte Reflexe beider Domänen wurden eliminiert. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-763419).^[2]

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Lu}(\text{dmba})_2]$

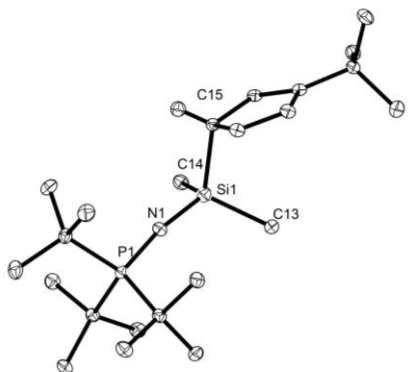
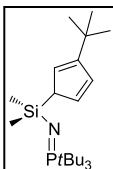
Kristallograph	M. Elffering	Bestimmung der Zelle	14310 zwischen 1.3 und 27.2°
Bezeichnung	afu6	Summenformel	C ₄₁ H ₆₉ Lu N ₃ P Si
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	838.02
Kristallgröße	0.18 x 0.1 x 0.09 mm ³	Dichte (berechnet)	1.371 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	2.531 mm ⁻¹
Raumgruppe	P 2 ₁ /c, Z = 4	F(000)	1744
Zellkonstanten	a = 17.5128(6) Å, α = 90° b = 13.8381(5) Å, β = 112.306(3)° c = 18.1086(7) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	4060.1(3) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	20290
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7122 [R(int) = 0.0534]
		Vollständigkeit bis 20.99°	99.6%
		Beobachtete Reflexe	4673 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7122
		Extinktionskoeffizient	X = 0.00108(12)
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.7416 und 0.7163
		Max./min. Restelektronendichte	1.288 und -0.821 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7122 / 0 / 444
		Gütefaktor (GooF)	0.661
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0895
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0350



Kommentar: Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt (X = 0.00113(9)). Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-763418).^[2]

$C_5H_4/BuSiMe_2NPtBu_3$

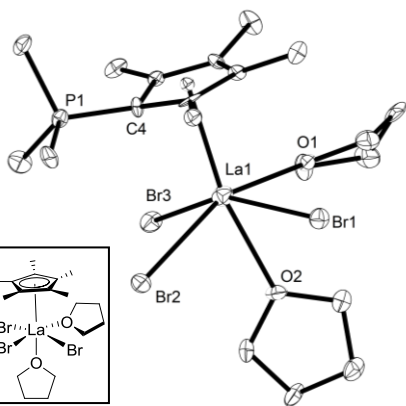
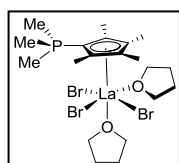
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	50142 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	nh038	Summenformel	$C_{23}H_{46}NPtSi$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	395.67
Kristallgröße	0.4 x 0.36 x 0.06 mm ³	Dichte (berechnet)	1.066 Mg/m ³
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	0.168 mm ⁻¹
Raumgruppe	P b c a, Z = 8	F(000)	1760
Zellkonstanten	a = 9.6106(2) Å, α = 90° b = 19.8184(4) Å, β = 90° c = 25.8924(6) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	4931.64(18) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	37307
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4317 [R(int) = 0.0359]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	3966 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4317
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	1.0432 und 0.8848
		Max./min. Restelektronendichte	0.457 und -0.302 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	4317 / 0 / 253
		Gütefaktor (GooF)	1.026
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0947
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0359



Kommentar: Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-763418).^[2]

$[(\eta^5-C_5Me_4PMe_3)LaBr_3(thf)_2] \times THF$

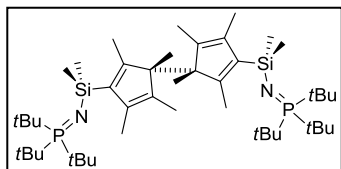
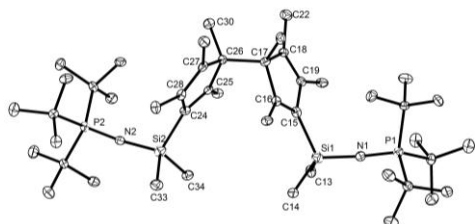
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	20110 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	NH-125	Summenformel	$C_{24}H_{45}Br_3LaO_3P$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	791.18
Kristallgröße	0.15 x 0.09 x 0.09 mm ³	Dichte (berechnet)	1.783 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	5.592 mm ⁻¹
Raumgruppe	P 2 ₁ /n, Z = 4	F(000)	1560
Zellkonstanten	a = 9.0779(3) Å, α = 90° b = 13.6378(5) Å, β = 96.618(3)° c = 23.9717(8) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2947.98(18) Å ³	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	2124
		Zahl der unabhängigen Reflexe	2124 [R(int) = 0.0000]
		Vollständigkeit bis 25.00°	22.9%
		Beobachtete Reflexe	1630 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2124
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.6330 und 0.4876
		Max./min. Restelektronendichte	0.572 und -0.418 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	2124 / 6 / 297
		Gütefaktor (GooF)	1.002
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1050
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0384



Kommentar: Für die Verbindung wurde eine Verfeinerung als meroedrischer Zwilling durchgeführt (BASF = 0.18872). Die Struktur wurde für eine unmittelbar bevorstehende Publikation zur Deponierung bei der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.^[3]

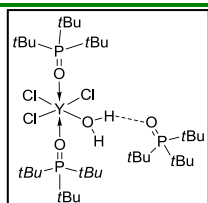
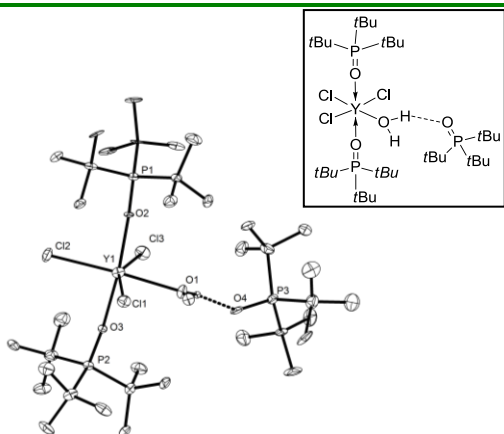
$[\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3]_2$

Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	4174 Reflexe zwischen 2.1 und 27.1°
Bezeichnung	NH-62	Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$
Habitus, Farbe	prismatisch, grün	Molekulargewicht	789.32
Kristallgröße	0.32 x 0.08 x 0.04 mm ³	Dichte (berechnet)	1.071 Mg/m ³
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	0.169 mm ⁻¹
Raumgruppe	P -1, Z = 2	F(000)	876
Zellkonstanten	a = 8.7059(8) Å, α = 104.593(8)° b = 14.4149(16) Å, β = 90.285(8)° c = 20.5068(19) Å, γ = 100.339(8)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2446.6(4) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	19374
		Zahl der unabhängigen Reflexe	8620 [R(int) = 0.1802]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	2899 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8620
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9933 und 0.9480
		Max./min. Restelektronendichte	0.262 und -0.255 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SHELXS-86 (SHELDRICK, 1986) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	8620 / 0 / 499
		Gütefaktor (GooF)	0.672
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1155
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0638



$[(\text{tBu}_3\text{PO})_2\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \times \text{OPtBu}_3$

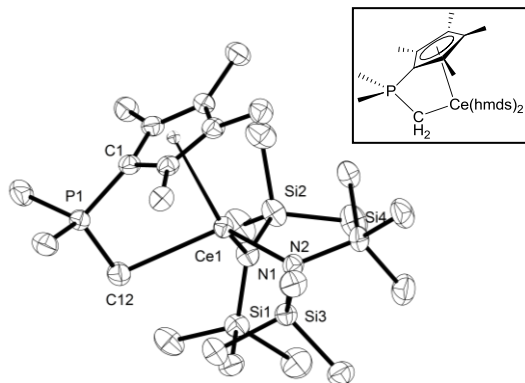
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	1010 Reflexe zwischen 1.9 und 25.5°
Bezeichnung	NH-117	Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}_3\text{Y}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	868.20
Kristallgröße	0.30 x 0.21 x 0.06 mm ³	Dichte (berechnet)	1.207 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.518 mm ⁻¹
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4	F(000)	3736
Zellkonstanten	a = 23.1992(19) Å, α = 90° b = 12.5565(7) Å, β = 100.945(10)° c = 33.462(3) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	9570.3(12) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	16597
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5903 [R(int) = 0.1828]
		Vollständigkeit bis 25.00°	70.0%
		Beobachtete Reflexe	2395 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5903
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.7983 und 0.732
		Max./min. Restelektronendichte	0.498 und -0.601 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	5903 / 51 / 459
		Gütefaktor (GooF)	0.744
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1430
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0528



Kommentar: Die Protonen des Wassermoleküls wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die Auslenkungsparameter entlang der interatomaren Vektoren zwischen den C-C-Bindungen wurden mit Hilfe des restraints „delu“ angepasst.

$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$

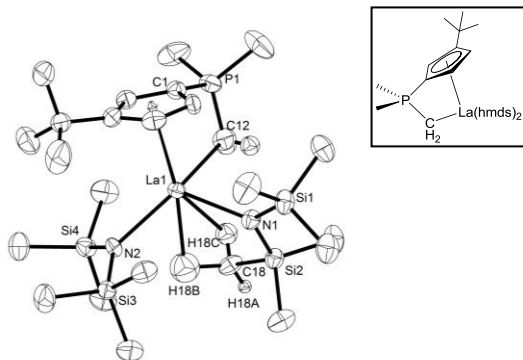
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	40134 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	NH-214	Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ Ce N ₂ P Si ₄
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	656.16
Kristallgröße	0.42 x 0.24 x 0.09 mm ³	Dichte (berechnet)	1.292 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.554 mm ⁻¹
Raumgruppe	P 2 ₁ /n, Z = 4	F(000)	1372
Zellkonstanten	a = 11.5234(3) Å, α = 90° b = 19.4321(4) Å, β = 99.423(2)° c = 15.2670(4) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS3
Volumen	3372.52(14) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	30908
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7112 [R(int) = 0.0582]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	6262 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7112
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8728 und 0.5614
		Max./min. Restelektronendichte	0.658 und -0.964 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	7112 / 1 / 315
		Gütefaktor (GooF)	1.084
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0712
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0261



Kommentar: Die Protonen der Methyleninheit wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und unter Verwendung des „dfix“ restraints verfeinert. Die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$

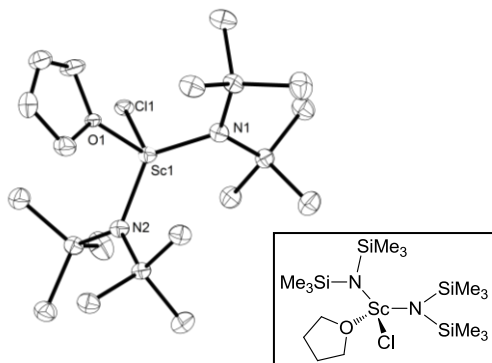
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.9 und 26.0°
Bezeichnung	NH-231	Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ La N ₂ P Si ₄
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	654.95
Kristallgröße	0.27 x 0.18 x 0.10 mm ³	Dichte (berechnet)	1.224 Mg/m ³
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	1.396 mm ⁻¹
Raumgruppe	P c a b, Z = 8	F(000)	2736
Zellkonstanten	a = 18.378(5) Å, α = 90° b = 18.907(5) Å, β = 90° c = 20.454(5) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	7107(3) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	34446
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6795 [R(int) = 0.1172]
		Vollständigkeit bis 25.00°	98.2%
		Beobachtete Reflexe	3288 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6795
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8730 und 0.7044
		Max./min. Restelektronendichte	0.434 und -0.607 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	6795 / 0 / 325
		Gütefaktor (GooF)	0.686
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0561
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0345



Kommentar: Die Protonen der Methyleninheit sowie der Methylgruppe, die die agostische Wechselwirkung zum Lanthanzentrum eingehen, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

[ScCl(hmds)₂(thf)]

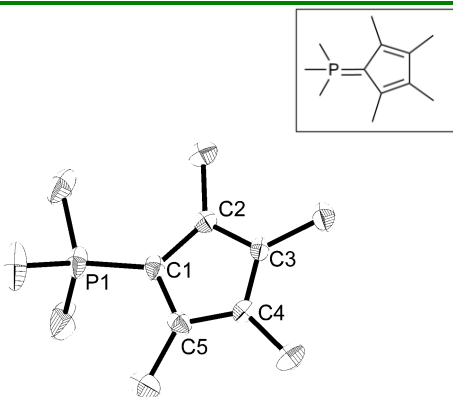
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	18113 Reflexe zwischen 4.7 und 27.2°
Bezeichnung	Hld-5	Summenformel	C ₁₆ H ₄₄ ClN ₂ O Sc Si ₄
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	473.30
Kristallgröße	0.36 x 0.24 x 0.15 mm ³	Dichte (berechnet)	1.142 Mg/m ³
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	0.546 mm ⁻¹
Raumgruppe	P -1, Z = 2	F(000)	512
Zellkonstanten	a = 8.3509(3) Å, α = 106.018(3)° b = 11.6281(5) Å, β = 93.642(3)° c = 15.7317(7) Å, γ = 108.101(3)°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	1376.90(10) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	10753
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4804 [R(int) = 0.0388]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	4323 [I>2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4804
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9833 und 0.7571
		Max./min. Restelektronendichte	0.424 und -0.548 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	4804 / 21 / 257
		Gütefaktor (GooF)	1.075
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1016
		R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0363



Kommentar: Das koordinierte THF-Molekül wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 52:48 fehlgeordnet verfeinert. Für die Verfeinerung der Fehlordnung mussten die C-C-Bindungsängen mit Hilfe des „sadi“ restraints angepasst werden. Die Atome mit geringerer Besetzung sind nicht in der ORTEP-Darstellung abgebildet.

C₅Me₄PM₃

Kristallograph	B. Oelkers	Bestimmung der Zelle	23894 Reflexe zwischen 1.69 und 26.01°
Bezeichnung	jjs04	Summenformel	C ₁₂ H ₂₁ P
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	196.26
Kristallgröße	0.42 x 0.32 x 0.16 mm ³	Dichte (berechnet)	1.045 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.180 mm ⁻¹
Raumgruppe	C 2/c, Z = 16	F(000)	1728
Zellkonstanten	a = 24.9672(18) Å, α = 90° b = 8.2802(6) Å, β = 97.588(9)° c = 24.3611(18) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	4992.2(6) Å ³	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	23894
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4870 [R(int) = 0.0877]
		Vollständigkeit bis 20.99°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	1330 [I>2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	1379
		Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
		Max./min. Transmission	0.1985 und 0.1578
		Max./min. Restelektronendichte	0.9734 und 0.9284 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	4870 / 0 / 280
		Gütefaktor (GooF)	0.815
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1274
		R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0510



$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2] \times \text{K}(\text{hmds})$

Kristallograph	M. Elffering	Bestimmung der Zelle	6457 Reflexe zwischen 1.7 und 27.1°
Bezeichnung	NH-233	Summenformel	$\text{C}_{60} \text{H}_{142} \text{K}_2 \text{La}_2 \text{N}_6 \text{P}_2 \text{Si}_{12}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	1702.84
Kristallgröße	0.36 x 0.10 x 0.03 mm ³	Dichte (berechnet)	1.249 Mg/m ³
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	1.252 mm ⁻¹
Raumgruppe	P -1, Z = 2	F(000)	894
Zellkonstanten	a = 11.4137(9) Å, α = 93.265(5)° b = 11.9765(8) Å, β = 102.352(6)° c = 17.1057(12) Å, γ = 96.162(6)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2263.3(3) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	23256
		Zahl der unabhängigen Reflexe	9579 [R(int) = 0.1278]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	5720 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9579
		Extinktionskoeffizient	X = 0.0013(5)
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9634 und 0.6614
		Max./min. Restelektronendichte	1.597 und -2.052 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	9579 / 0 / 458
		Gütefaktor (GooF)	0.887
		R index (all Daten)	wR ₂ = 0.1713
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0682

Kommentar: Die Verbindung ist in Folge ihrer inversionssymmetrischen Molekülstruktur in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Die Protonen der Methylgruppen, der an das Kaliumatom gebundenen Bis(trimethylsilyl)amido-Einheit, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die mit einem Extinktionskoeffizienten von 0.0013(5) abgeschlossen wurde.

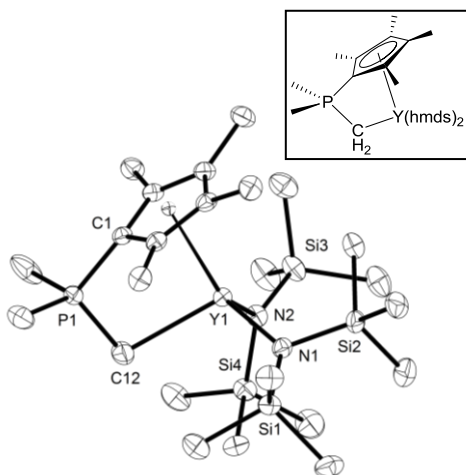
$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$

Kristallograph	M. Elffering	Bestimmung der Zelle	43215 Reflexe zwischen 1.7 und 27.2°
Bezeichnung	NH-71	Summenformel	$\text{C}_{24} \text{H}_{56} \text{N}_2 \text{Nd} \text{P} \text{Si}_4$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	660.28
Kristallgröße	0.32 x 0.14 x 0.14 mm ³	Dichte (berechnet)	1.306 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.751 mm ⁻¹
Raumgruppe	P 2 ₁ /n, Z = 4	F(000)	1380
Zellkonstanten	a = 11.4822(3) Å, α = 90° b = 19.4628(4) Å, β = 99.288(2)° c = 15.2247(4) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	3357.74(14) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	45623
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7112 [R(int) = 0.0445]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	6061 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7112
		Extinktionskoeffizient	X = 0.0013(5)
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.7916 und 0.6042
		Max./min. Restelektronendichte	0.760 und -0.489 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7112 / 0 / 307
		Gütefaktor (GooF)	0.890
		R index (all Daten)	wR ₂ = 0.0466
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0198

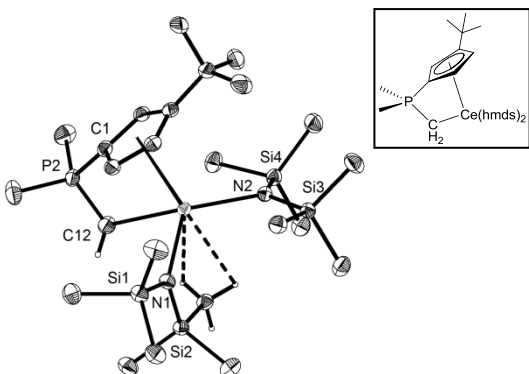
Kommentar: Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die mit einem Extinktionskoeffizienten von X = 0.0013(5) abgeschlossen wurde.

$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{hmds})_2]$

Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	41232 Reflexe zwischen 1.7 und 27.2°
Bezeichnung	NH-72	Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ N ₂ P Si ₄ Y
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	604.95
Kristallgröße	0.42 x 0.30 x 0.24 mm ³	Dichte (berechnet)	1.206 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.957 mm ⁻¹
Raumgruppe	P 2 ₁ /n, Z = 4	F(000)	1296
Zellkonstanten	a = 11.3472(3) Å, α = 90° b = 19.5642(4) Å, β = 98.365(2)° c = 15.1719(4) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	3332.31(14) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	50120
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7071 [R(int) = 0.0513]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	5834 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7071
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.6510 und 0.4937
		Max./min. Restelektronendichte	0.376 und -0.292 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7112 / 0 / 307
		Gütefaktor (GooF)	0.890
		R index (all Daten)	wR ₂ = 0.0466
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0198


 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$

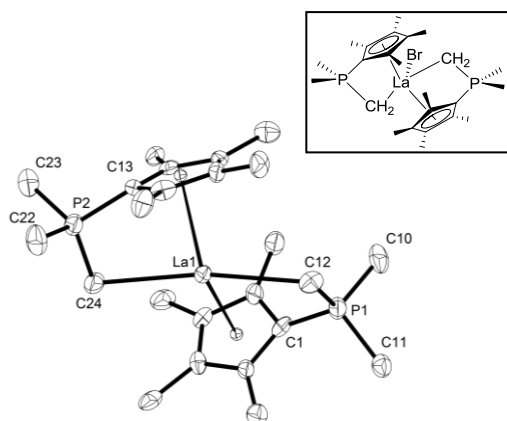
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	59361 Reflexe zwischen 1.9 und 27.2°
Bezeichnung	NH-271	Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ Ce ₁ Cl ₂ N ₂ P Si ₄
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	656.16
Kristallgröße	0.36 x 0.18 x 0.15 mm ³	Dichte (berechnet)	1.255 Mg/m ³
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	1.508 mm ⁻¹
Raumgruppe	P c a b, Z = 8	F(000)	2744
Zellkonstanten	a = 18.2202(3) Å, α = 90° b = 18.7795(4) Å, β = 90° c = 20.3059(3) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	6948.0(2) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	75546
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7361 [R(int) = 0.0665]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	5921 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7361
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8054 und 0.6127
		Max./min. Restelektronendichte	0.515 und -0.298 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7361 / 0 / 325
		Gütefaktor (GooF)	0.831
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0430
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0194



Kommentar: Die Protonen der Methylen- und Methylgruppen sowie der Methylgruppe, die die agostische Wechselwirkung zum Lanthanzentrum eingehen, wurden in der Differenz-fourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{LaBr}]$

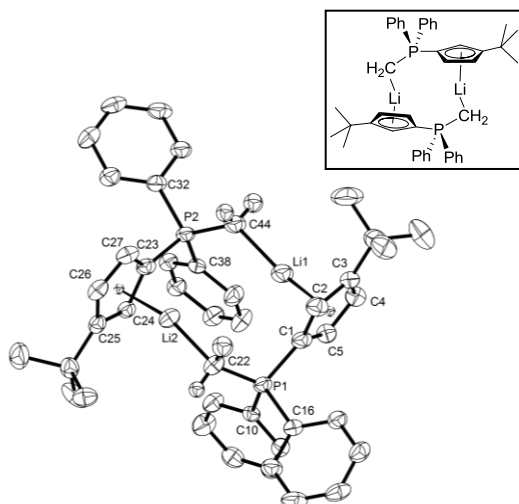
Kristallograph	M. Elfferding
Bezeichnung	NH-285
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.16 x 0.06 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.9607(7) Å, α = 90° b = 14.5848(7) Å, β = 111.485(4)° c = 18.9879(11) Å, γ = 90°
Volumen	2566.8(3) Å ³



Bestimmung der Zelle	6737 Reflexe zwischen 2.3 und 27.0°
Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ BrLaP ₂
Molekulargewicht	609.32
Dichte (berechnet)	1.577 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.354 mm ⁻¹
F(000)	1224
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	19363
Zahl der unabhängigen Reflexe	5433 [R(int) = 0.1341]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.7%
Beobachtete Reflexe	2386 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5433
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8812 und 0.647
Max./min. Restelektronendichte	1.298 und -1.781 e × Å ⁻³
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5433 / 0 / 265
Gütefaktor (GooF)	0.639
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0990
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0422

$[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{Li}]^{[4]}$

Kristallograph	M. Elfferding
Bezeichnung	NH-297
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.31 x 0.27 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1, Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.1573(4) Å, α = 95.988(3)° b = 12.5949(5) Å, β = 105.581(3)° c = 15.5090(7) Å, γ = 97.631(3)°
Volumen	1873.76(13) Å ³



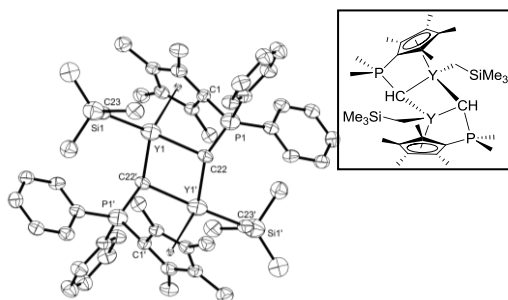
Bestimmung der Zelle	21517 Reflexe zwischen 4.5 und 27.1°
Summenformel	C ₄₄ H ₄₈ Li ₂ P ₂
Molekulargewicht	652.64
Dichte (berechnet)	1.157 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.145 mm ⁻¹
F(000)	696
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	27843
Zahl der unabhängigen Reflexe	7873 [R(int) = 0.0679]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	5257 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7873
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9743 und 0.9564
Max./min. Restelektronendichte	0.629 und -0.369 e × Å ⁻³
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7873 / 0 / 455
Gütefaktor (GooF)	0.893
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1214
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0458

Kommentar: Die Protonen der Methyleninheit wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$$

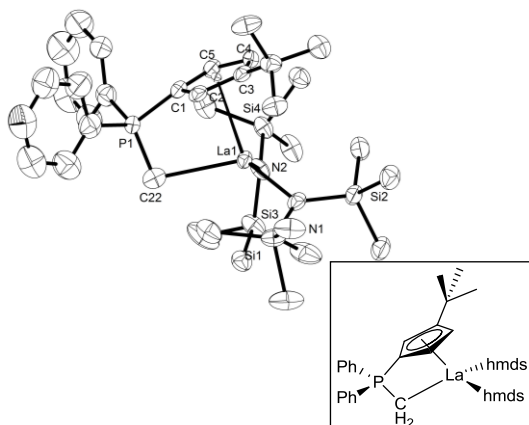
Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	14230 Reflexe zwischen 1.2 und 22.5°
Bezeichnung	LB-15	Summenformel	C ₃₂ H ₃₀ P ₂ Si ₂ Y ₂
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	2607.34
Kristallgröße	0.27 x 0.18 x 0.12 mm ³	Dichte (berechnet)	1.563 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.080 mm ⁻¹
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4	F(000)	2487
Zellkonstanten	a = 15.7840(14) Å, α = 71.185(7)° b = 16.4490(13) Å, β = 83.762(7)° c = 18.4500(18) Å, γ = 72.839(7)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	4331.9(7) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	45901
		Zahl der unabhängigen Reflexe	18326 [R(int) = 0.1350]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	4887 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	18326
		Absorptionskorrektur	Keine
		Max./min. Transmission	0.8676 und 0.7877
		Max./min. Restelektronendichte	1.164 und -0.897 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	18326 / 414 / 1128
		Gütefaktor (GooF)	0.753
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.2233
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0741

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert als inversions-symmetrisches Dimer. Das Methin-Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.



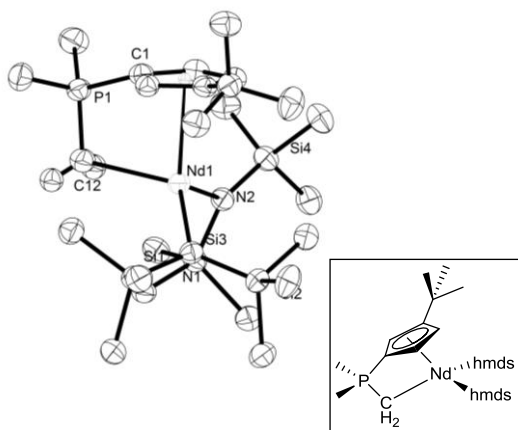
$$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{CH}_2)_2\text{La}(\text{hmds})_2]$$

Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	17917 Reflexe zwischen 1.565 und 25.62°
Bezeichnung	NH-343	Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ BrLaP ₂
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	779.08
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.16 mm ³	Dichte (berechnet)	1.282 Mg/m ³
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	1.241 mm ⁻¹
Raumgruppe	P -1, Z = 2	F(000)	800
Zellkonstanten	a = 13.193(5) Å, α = 94.967(5)° b = 13.315(5) Å, β = 105.433(5)° c = 13.891(5) Å, γ = 117.733(5)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2017.7(13) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	28353
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5433 [R(int) = 0.0892]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	5927 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8560
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8262 und 0.7719
		Max./min. Restelektronendichte	1.829 und -0.946 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.1, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	8560 / 135 / 394
		Gütefaktor (GooF)	0.860
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1054
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0468





Kristallograph	M. Elfferding	Bestimmung der Zelle	41969 Reflexe zwischen 1.1 und 27.3°
Bezeichnung	nh344	Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ N ₂ NdP ₂ Si ₄
Habitus, Farbe	prismatisch, blau	Molekulargewicht	660.28
Kristallgröße	0.36 x 0.33 x 0.24 mm ³	Dichte (berechnet)	1.270 Mg/m ³
Kristallsystem	Orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	1.703 mm ⁻¹
Raumgruppe	P c a b, Z = 8	F(000)	2760
Zellkonstanten	a = 18.154(6) Å, α = 90° b = 18.762(5) Å, β = 90° c = 20.275(6) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	6906(4) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	71336
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7304 [R(int) = 0.0554]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	5935 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7304
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.6854 und 0.5792
		Max./min. Restelektronendichte	0.590 und -0.602 e × Å ⁻³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F ²
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7304 / 0 / 314
		Gütefaktor (GooF)	0.976
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0588
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0253



Kommentar: Die Protonen der Methyleneinheit wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

- [1] Kristallographischer Anhang wurde der Arbeit des Kristallographen Dr. Michael Elfferding entnommen. M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
 [2] N.S. Hillesheim, M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1776-1782.
 [3] N.S. Hillesheim, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, Artikel in Arbeit.
 [4] C.Lichtenberg, N.S. Hillesheim, M. Elfferding, *Organometallics* **2011**, Artikel in Arbeit.